

THÈSES

présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
par

HENRI AMARIGLIO

Ingénieur E. N. S. I. C.

Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE

Contribution à l'Étude du Mécanisme de la Combustion Catalytique du Graphite

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté : **Étude Spectroscopique de la Liaison
Hydrogène dans les Corps Solides**

Soutenues le

1962 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. X. DUVAL

A. HEROLD

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences Physiques

par

M. J. ANANDU

né le 10/05/1934

à Pondichery (Inde)

Président de la Faculté

M. J. ANANDU

Contribution à l'Étude du Mécanisme de la Combustion Catalytique de Graphite

2. 1954

Présentée devant la Faculté des Sciences de Nancy, le 10/05/1954, pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Physiques.

Président de la Faculté : M. J. ANANDU

Président de la Faculté

Président de la Faculté

Président de la Faculté

Président de la Faculté

LOUDART & CLEMENT

Relieurs

11, Rue Sainte-Anne

NANCY

Téléphone 52.80.09

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

HENRI AMARIGLIO

Ingénieur E. N. S. I. C.

Assistant à la Faculté des Sciences



1^{re} THÈSE

Contribution à l'Etude du Mécanisme de la Combustion Catalytique du Graphite

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté : **Étude Spectroscopique de la Liaison
Hydrogène dans les Corps Solides**

Soutenues le

1962 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. X. DUVAL

A. HEROLD

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

Assesseur : M. AUBRY

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs Honoraires : MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART

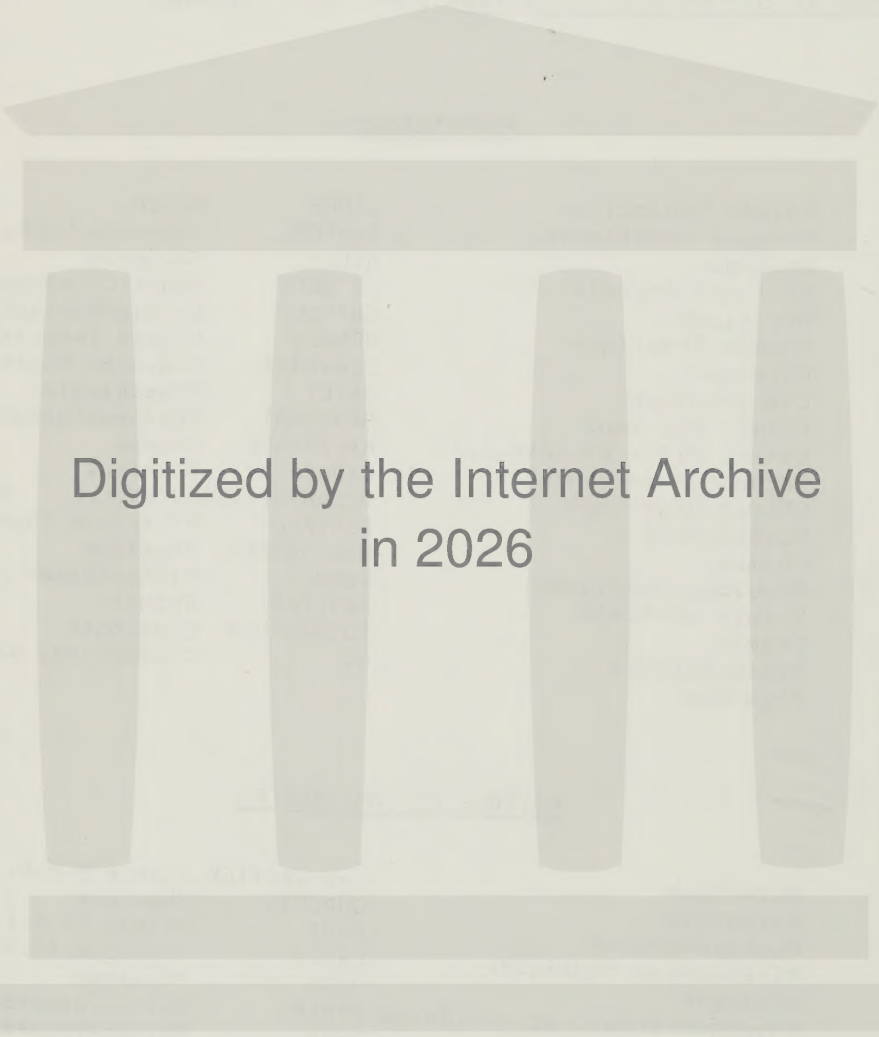
PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie Biologique	LIONS	M.M.P.
DELSARTE	Analyse supérieure	SUHNER	Physique Expérimentale
ROUBAULT	Géologie	HILLY	Géologie
VEILLET	Biologie Animale	LE GOFF	Génie Chimique
ECHEVIN	Botanique	CHAPON	Chimie Biologique
BARRIOL	Chimie Théorique	HEROLD	Chimie Industrielle
BIZETTE	Physique	SCHWARTZ	Exploit. Minière
GUILLIEN	Electronique	GAYET	Physiologie
GIBERT	Chimie Physique	MANGENOT	Phytopathologie
HERVE	Calcul diff. et intégral	MALAPRADE	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	HADNI	Physique
DAVID	Chimie Organique	DELAMARE-DEBOUTEVILLE	Zoologie
BOLFA	Minéralogie	BONVALET	Mécanique Physique
NICLAUSE	Chimie	Mme ROIZEN	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	KERN	Minéralogie
AUBRY	Chimie Minérale	BASTICK	Chimie
DUVAL	Chimie	DUCHAUFOR	Pédologie
COPPENS	Radiogéologie	N.	Chimie ind. organique
FRUHLING	Physique		

MAITRES DE CONFERENCES

MM.			
WERNER	Botanique	Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)
GARNIER	Agronomie	GUDEFIN	Physique
REGNIER	Physico-chimie	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
WEPPE	Minéralogie Appliquée	LAFON	Physique (I.S.I.N.)
BERNARD	Géologie	HORN	Physique
RENARD	Physique théor. et nucléaire	EYMARD	Math. (propédeutique)
CONDE	Zoologie	CERF	Mathématiques Générales
GOSSE	Génie Chimique	FRENTZ	Biologie Animale
CHAMPIER	Physique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
GAY	Chimie Biologique	N.	Paléontologie
ROCCI	Géologie	N.	Physique M.P.C. (Epinal)
VUILLAUME	Psychophysiologie	N.	Mécanique Physique
PLAN	Mécanique Physique		(I.S.I.N.)

Secrétaire Principal : M. CARON



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0015

A mes parents

Témoignage de vive affection

Le Professeur X. DUVAL a été l'un des professeurs les plus remarquables de la Faculté des Sciences.

Que notre Nation puisse être fière de lui, c'est une évidence. Sa vie a été consacrée à la recherche scientifique, à la diffusion de la connaissance, et à la formation de la jeunesse. Ses travaux ont été reconnus par la communauté scientifique internationale, et son enseignement a été apprécié par ses élèves.

Ses qualités de professeur, de chercheur, et de citoyen ont été reconnues par la communauté scientifique internationale, et son enseignement a été apprécié par ses élèves.

Ses qualités de professeur, de chercheur, et de citoyen ont été reconnues par la communauté scientifique internationale, et son enseignement a été apprécié par ses élèves.

Enfin, son engagement en faveur de la science et de la culture a été reconnu par la communauté scientifique internationale, et son enseignement a été apprécié par ses élèves.

A mon Maître

Monsieur X. DUVAL

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage respectueux

A V A N T - P R O P O S

-:-:-:-

Le présent travail a été effectué au laboratoire de cinétique hétérogène de M. X. DUVAL, Professeur à la Faculté des Sciences.

Que notre Maître veuille bien trouver ici nos sentiments de profonde gratitude pour sa direction libérale, la compétence et la bienveillance avec lesquelles il a guidé nos premiers pas dans la recherche. Nous ne saurions lui être trop reconnaissant de la vaste expérience dont il nous a fait profiter et de la qualité de son enseignement.

Nous adressons nos remerciements les plus vifs à M. le Professeur BARRIOL pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu assurer la présidence de notre jury et à M. le Professeur HEROLD pour avoir accepté d'en faire partie.

Notre gratitude va également à tout le personnel de la Faculté et de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques qui nous a accordé sa participation et tout particulièrement à M. CHANUT dont nous avons souvent apprécié les qualités de souffleur de verre et à M. FLAYEUX pour la diligence et l'habileté avec lesquelles il s'est acquitté du tracé de nos diagrammes et de leur reproduction.

Enfin, nous n'oublions pas l'ambiance chaleureuse et amicale du groupe de chercheurs du laboratoire dont la fréquentation, dépassant souvent le terrain scientifique, nous a été si agréable et si utile. Nous en conserverons vivant le souvenir.

*
* *
*

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-:-

	Pages
Introduction	
Aperçu sur les travaux antérieurs	3
Chapitre 1	
TECHNIQUE EXPERIMENTALE	
Traitement du graphite	7
Appareil de combustion	9
Détermination des paramètres cinétiques	11
Chapitre II	
CARACTERES GENERAUX DE L'OXYDATION CATALYTIQUE	
DU GRAPHITE	
Graphites étudiés	14
Allure de la réaction	15
Chapitre III	
ETUDE COMPAREE DE L'EFFET CATALYTIQUE	
DE DIFFERENTS METAUX	
Introduction	18
Etat du métal déposé sur le graphite	21

Aperçu sur les travaux concernant les oxydes métalliques à l'état gazeux	25
Résultats expérimentaux	27
Interprétation des résultats expérimentaux	34

Chapitre IV

INFLUENCE DE LA TENEUR EN IMPURETE

Introduction	38
Mode opératoire	40
Expression des résultats	41
Résultats	42
Existence de l'effet coopératif	47
Théorie des ensembles actifs de KOBOZEV	49
Application de la théorie des ensembles actifs	53
Note sur la formule de KOBOZEV	59

Chapitre V

L'ORDRE DE LA COMBUSTION

Combustion du graphite propre	61
L'ordre de la combustion catalysée par le plomb ...	64

Chapitre VI

APPROCHE DU MECANISME

Généralités	67
Le rapport CO/CO_2	69
Modèle cinétique	70

Conclusion

*
* *
*

I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-

Depuis quelques années, le nombre de travaux consacrés à l'étude de l'oxydation du carbone, et plus spécialement du graphite, sa variété cristalline le mieux définie, a considérablement augmenté. Les résultats de ces études sont cependant encore loin d'avoir acquis unité et cohérence. Les causes d'irreproductibilité sont de fait très nombreuses et ce n'est que progressivement que se dessinent les conditions expérimentales correctes nécessaires à l'approche effective du mécanisme intime de la réaction.

En 1959, G. HOYNANT (12) dans sa thèse sur "l'influence inhibitrice de traces de composés hydrogénés sur la vitesse d'oxydation de graphites artificiels" a décrit et mis en application une technique de purification de l'air comburant qui éliminait les causes d'irreproductibilité provenant de la composition de la phase gazeuse. Dans ce travail l'accent était tout particulièrement mis sur le rôle inhibiteur de la vapeur d'eau et les modifications importantes que des traces d'humidité peuvent provoquer sur les paramètres cinétiques de la réaction.

A la suite de ce chercheur, C. HEUCHAMPS (11) portant davantage son attention, sinon sur la structure et la texture des différentes variétés de graphites, du moins sur leur composition chimique, mettait clairement en évidence l'influence prépondérante que des traces d'impuretés sont capables d'exercer sur l'attaque du graphite par l'oxygène. L'étude du rôle de ces traces lui permettait de plus de compléter les conclusions de son prédécesseur en ce qui concerne les propriétés remarquables de la vapeur d'eau qui, dans ces conditions, voit son caractère inhibiteur disparaître pour devenir un promoteur catalytique particulièrement efficace et général.

Du point de vue expérimental, ce travail mettait en évidence les précautions extrêmes absolument indispensables à l'obtention de résultats valables.

En réalité, depuis assez longtemps déjà, les effets catalytiques de la plupart des impuretés minérales étaient reconnus. Mais il a fallu attendre que l'industrie soit en mesure de fabriquer des graphites particulièrement purs pour que l'on puisse découvrir que les teneurs en impuretés nécessaires à l'apparition de la catalyse sont de l'ordre de 1 ppm.

.../...

Cette extrême sensibilité du graphite s'est donc révélée assez récemment et parallèlement aux travaux de HEUCHAMPS différents chercheurs ont commencé à l'étudier.

C'est dans ce contexte que se situe le présent travail. A l'instigation du Professeur DUVAL, notre attention s'est surtout centrée sur deux aspects principaux : la nature de l'impureté et la variation de son activité en fonction de sa concentration.

De l'ensemble des résultats dont jusqu'à présent la littérature rendait compte, on retirait aisément l'impression que tous les métaux, présents dans le graphite, ou introduits sous forme de sels, possèdent une activité catalytique diversement affirmée mais générale. Il était donc important de savoir si tous les éléments métalliques possèdent en fait cette propriété, ou si certains d'entre eux, en nombre nécessairement réduit, se distinguent en n'altérant pas la réactivité du graphite. Une telle distinction est en effet de nature à éclairer le mécanisme de l'action catalytique.

L'intérêt est aussi certain de connaître la loi de variation de l'activité avec la teneur, dans la mesure où ce domaine de concentration n'avait pas été exploré jusqu'à présent.

Aperçu sur les travaux antérieurs.

La très grande majorité des travaux concernant l'influence des impuretés minérales sur la réactivité des carbones est postérieure à 1920.

Les réactions étudiées sont celles avec l'oxygène, le gaz carbonique ou la vapeur d'eau. Quant au carbone, sa nature est très variée : charbon amorphe de pyrogénéation, charbon de sucre, charbon de bois, charbon résultant de la combustion incomplète de carbures tels que l'acétylène (DAY,6), noir de fumée (CASSEL,5), charbon de noix de coco (LAMBERT,17), de papier filtre, etc... Quelques auteurs cependant ont utilisé du graphite (KRÖGER, FOX et WHITE,16).

Les catalyseurs étudiés ont d'abord été simplement les impuretés contenues naturellement dans le matériau choisi, l'influence de leur concentration apparaissant de façon plus ou moins régulière au cours d'une purification par extraction chimique ou quelquefois même physique (flottation). Ils ont ensuite été introduits par simple mélange ou imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse.

.../...

Pour rendre compte de la réactivité du carbone, la vitesse de la réaction n'a été utilisée que récemment en raison de la difficulté de sa détermination. Les grandeurs mesurées ont été : un volume de gaz fourni pendant un temps donné, une perte de poids, le temps nécessaire à la combustion d'un échantillon, la vitesse de propagation d'une zone de combustion vive à l'air, une température d'inflammation.

D'où le caractère empirique dont ne peuvent se départir la plupart de ces études.

Il n'est pas surprenant dans ces conditions que les résultats indiqués par les différents auteurs soient bien souvent disparates, voire même contradictoires. Un grand nombre de composés métalliques ont été passés en revue, sans que ne se dégage un seul résultat net autre que la très grande variété des impuretés capables d'influer sur la combustion de toutes les catégories de carbone. Mais les conclusions se sont quelquefois opposées jusque sur la nature même de cette influence. C'est ainsi que le nickel, le vanadium et le tungstène par exemple, classés comme catalyseurs par certains, l'ont été comme inhibiteurs par d'autres.

Progressivement cependant, se dégageait la diversité des facteurs responsables de la confusion et des contradictions. Et, si des études de nature empirique et visant à une application plus immédiate continuent encore aujourd'hui à être entreprises, quelques chercheurs préoccupés davantage par l'aspect spéculatif de la question, se sont efforcés de l'aborder dans des conditions mieux définies, soit du point de vue cristallographique, soit du point de vue de la pureté du carbone.

L'énumération complète de tous les travaux effectués serait fastidieuse et risquerait trop d'être incomplète. Mais il convient particulièrement de citer les expériences de LONG et SYKES (19). Ces auteurs ont utilisé un charbon de noix de coco après avoir essayé de le purifier par voie chimique aussi soigneusement que possible : ils ont ainsi abaissé le taux de cendres à 0,04 % en poids (# de 400 ppm). Toutefois les réactions qu'ils ont étudiées et dont ils ont mesuré les vitesses étaient celles avec le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

Plus récemment, HARKER (10) a étudié la catalyse, par les sels alcalins, de la réaction du charbon de cellulose et du graphite avec le gaz carbonique et l'oxygène. La méthode expérimentale consistait à détecter la température d'ignition de l'échantillon.

.../...

Aucun de ces travaux n'est toutefois, expérimentalement, à l'abri de critiques, surtout du point de vue de la pureté du carbone. HARKER ne donne aucune indication sur le degré de pureté de ses échantillons, et rien, bien au contraire, ne permet de supposer qu'ils soient plus propres que ceux de LONG et SYKES. Quant à ces derniers, leur teneur en cendres apparaît aujourd'hui anormalement élevée.

Cependant, plus récemment encore, LANG et ses collaborateurs (18) ont étudié l'oxydation catalytique d'échantillons de graphite Acheson à usage nucléaire, certains étant de très grande pureté. Tout en poursuivant un but d'ordre surtout pratique et en ne visant pas spécialement à élucider le mécanisme de la réaction, ils ont en particulier classé un certain nombre d'éléments métalliques par ordre d'activité croissante. Ces éléments sont introduits par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse et séchage à l'étuve. Parmi les effets auxquels ils donnent lieu, le plus remarquable est l'exaltation d'activité due à l'introduction simultanée de plusieurs métaux, l'action résultante étant quelquefois très supérieure à la somme des effets des métaux isolés.

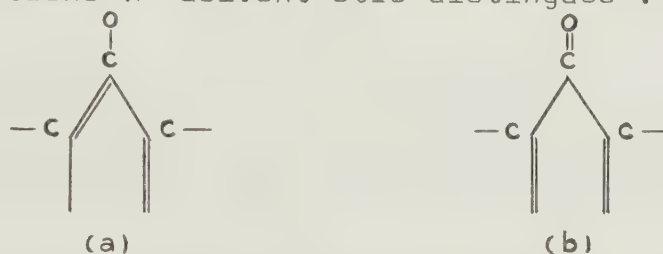
Tout en ayant leur intérêt, ces expériences n'échappent pas plus que les autres à une même critique : celle d'avoir utilisé comme gaz comburant de l'air imparfaitement purifié, notamment en ce qui concerne la vapeur d'eau. Elles ont de plus été effectuées à 650°, température à laquelle la combustion propre se superpose à la combustion catalysée.

Parallèlement aux travaux expérimentaux, se sont développées des considérations théoriques destinées à donner une interprétation du mécanisme de la catalyse dans les réactions du carbone avec l'oxygène et le gaz carbonique. Nous ne nous intéressons ici qu'à l'oxy-réactivité mais les principes des explications avancées se retrouvent pour les deux autres réactions.

Sans entrer dans les détails des premières théories avancées, on peut toutefois remarquer qu'elles se rattachaient à deux types de conceptions. Pour certains auteurs, tels BERGER et DELMAS (1) ou KRÖGER (16), le catalyseur devait donner lieu à un composé chimique intermédiaire dont la décomposition au contact du carbone assurait l'acte catalytique. En ce qui concerne l'oxy-réactivité, ce composé était naturellement un oxyde. Pour d'autres, comme DAY (6) ou LAMBERT (17), la présence du métal à la surface du carbone aurait pour conséquence d'en modifier les propriétés adsorbantes, en accroissant soit la vitesse de fixation de l'oxygène, soit celle de décomposition de l'oxyde de surface. Ces théories datent de

l'époque des premières recherches, et par la suite elles n'ont guère été reprises. Au fur et à mesure de l'avancement des travaux se révélait mieux d'ailleurs la sensibilité du graphite, et des carbones en général, à l'action des impuretés métalliques, et des tentatives d'interprétations de type électronique ont souvent pris le pas sur les conceptions chimiques classiques.

Dans cet ordre d'idées, le modèle auquel on se réfère généralement est celui proposé, depuis plusieurs années déjà, par LONG et SYKES (19). Ces auteurs supposent, ce qui est généralement admis, ou du moins considéré comme vraisemblable, que les centres actifs sont les atomes de carbone situés en bordure des plans graphitiques. Quand un atome d'oxygène est fixé sur un tel site, deux types de distribution des électrons π doivent être distingués :



La forme (b) est plus favorable que (a) à la désorption de CO, puisque les liaisons C-C sont plus faibles et que la liaison C-O ressemble davantage à celle qui existe dans l'oxyde de carbone.

L'hypothèse de LONG et SYKES consiste à supposer que le rôle du catalyseur est de modifier la répartition des électrons π de façon que la forme (b) devienne plus probable. L'atome de métal peut alors agir électroniquement à distance sur les atomes de bordure du plan graphitique où il se trouve. Il suffit pour cela que des transferts d'électrons puissent s'effectuer entre le métal et le réseau carboné.

A l'appui de ces considérations, LONG et SYKES apportent une base plus quantitative par application de la méthode des orbitales moléculaires au cas plus simple du radical obtenu par enlèvement d'un atome d'hydrogène au groupe hydroxyle de la molécule de phénol.

De l'avis même de ses auteurs, cette théorie semble adaptée au cas des métaux de transition tels que le fer, le chrome, le manganèse, mais rend mal compte du cas d'autres métaux tels que les alcalins.

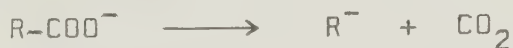
Très récemment, une autre interprétation du type plus "chimique" a été avancée par HARKER (10), sur la base

.../...

de ses résultats expérimentaux, précédemment cités. Cet auteur utilise l'acidité superficielle des charbons de cellulose sur lesquels ses essais ont été effectués. Cette acidité a été mise en évidence dans des expériences parallèles, grâce d'une part à l'absorption dans l'infra-rouge de charbons oxydés préalablement dans l'air à 400 °C, et d'autre part par la neutralisation à la soude. HARKER assimile alors l'oxyde de surface à un acide de la forme R-COOH sur lequel le sel alcalin ajouté agit suivant :



Or la décomposition :



est beaucoup plus facile pour la forme anionique R-COONa que pour la forme non ionisée R-COOH.

Ainsi se trouverait interprétée l'action catalytique des sels alcalins dont la classification par ordre d'activité croissante depuis le lithium jusqu'au césium s'expliquerait aisément grâce à la diminution parallèle du potentiel d'ionisation.

Dans le cas du graphite, l'existence de l'acidité superficielle se réduit à une simple hypothèse ; elle ne peut de toute façon qu'être très faible, d'où une très rapide saturation en catalyseur.

Cette théorie, limitée au cas des métaux alcalins et alcalino-terreux, ne peut guère prétendre plus que la précédente à une véritable confirmation expérimentale.

*
* *
*

C H A P I T R E I

-:-:-:-

T E C H N I Q U E E X P E R I M E N T A L E

-:-:-:-

1 - Traitement du graphite.

Le premier problème que l'on rencontre dans l'étude de l'action catalytique des impuretés minérales consiste dans leur mode d'introduction. Le procédé le plus anciennement utilisé, par DAY (6), était le mélange du carbone et d'un sel du cation étudié, ou de l'un de ses oxydes, à l'état solide. Cette façon de souiller le carbone a d'ailleurs été reprise plus récemment, en particulier par LANG et ses collaborateurs (18).

La répartition du catalyseur résultant de ce mélange ne peut évidemment qu'être très hétérogène et qu'intéresser la fraction la plus extérieure de l'échantillon de carbone, qui dans le meilleur des cas, en raison de la porosité, est faible devant la surface totale.

Par opposition à cette technique, il en est une qui représente pratiquement l'idéal, du moins quant à la répartition homogène qui en résulte jusque dans les pores les plus fins. Elle consiste à traiter l'échantillon par la vapeur du produit que l'on veut étudier. Malheureusement on ne peut y avoir recours que dans des cas singuliers, et de plus, il est alors très mal commode de connaître la teneur en impureté qui en résulte à l'aide des techniques analytiques classiques.

C'est néanmoins par cette voie que HEUCHAMPS (11) avait souillé un échantillon de graphite avec de l'anhydride phosphorique et que nous-même avons étudié l'action du silicium en l'introduisant sous forme de silanes gazeux.

En définitive le moyen le plus fréquemment mis en oeuvre est le traitement de l'échantillon de graphite par une solution convenablement diluée du produit étudié. C'est celui que nous avons choisi mais moyennant deux précautions importantes.

La première a trait à l'extrême sensibilité du graphite. HEUCHAMPS avait déjà remarqué que de l'eau, soigneusement distillée et conservée dans des récipients de pyrex, avait suffisamment dissous certains constituants de ce dernier, pour posséder vis-à-vis du graphite un pouvoir catalytique certain. Pour écarter cet inconvénient, l'eau que nous avons utilisée, tant pour la préparation des solutions que pour le

nettoyage du matériel, résulte d'une double distillation dans un appareillage en pyrex suivie d'une troisième distillation dans un évaporateur en quartz, et est conservée dans des récipients de même nature. Nous avons vérifié qu'elle ne présentait aucune action catalytique.

La deuxième précaution vise à assurer le maximum d'homogénéité dans la répartition à la surface du graphite. Dans ce but, l'échantillon dont la masse est couramment de 500 mg environ, est imprégné dans le tube en quartz par le minimum de solution assurant son recouvrement complet. A l'aide d'une pompe à palettes, le vide est établi au-dessus de la solution et les bulles d'air contenues dans les pores du carbone sont évacuées. Le rétablissement brutal de la pression pousse le liquide à l'intérieur des grains. La même opération est répétée trois ou quatre fois, puis le tube est plongé dans un récipient Dewar contenant un mélange de glace pilée et de sel, qui provoque la congélation de la phase liquide. L'eau est alors sublimée par pompage.

Il est permis de penser que, de cette façon, les particules d'impureté se déposent à l'intérieur même des pores, alors que l'évacuation de l'eau à l'état liquide ne manquerait pas de provoquer l'écoulement des veines fluides le long des pores et, de ce fait, le dépôt de l'impureté à la surface des grains.

Cette technique présente de plus l'avantage de faire connaître avec assez de précision, par simple pesée, la quantité d'impureté introduite. La seule cause d'erreur provient de ce qu'une partie de la solution laisse se déposer le produit sur la paroi du récipient de quartz contenant l'échantillon. Cette erreur est minime, et il reste du moins la certitude que la valeur déduite de la pesée représente une limite supérieure de la quantité introduite.

Ce procédé très simple d'apparence présente au moins deux points qui méritent d'être soulignés.

Il serait tout d'abord illusoire de penser que la solution laisse se déposer sur le graphite les molécules du corps dissous, ne serait-ce qu'en raison des phénomènes d'hydrolyse, particulièrement importants dans le cas actuel de solutions diluées. Il est d'autre part tout à fait probable que lorsque la solution, encore à l'état liquide, pénètre dans les pores du graphite, une adsorption du produit actif se produise et provoque son épuisement progressif. Ce processus, de type chromatographique, empêche une répartition idéalement homogène du catalyseur. On peut, sans invraisemblance,

rattacher à cet effet certaines irreproductibilités observées dans les combustions catalytiques.

De toute façon il est clair que la manière de traiter le graphite pour y introduire telle impureté de son choix, revêt une importance toute particulière, en général mal soulignée par les auteurs qui donnent peu de détails expérimentaux concernant cette question, ce qui est certainement à l'origine de nombreuses divergences. Pour cette raison il nous a paru important de donner à ce sujet toutes les précisions désirables.

2 - Appareil de combustion.

Cet appareil, de conception déjà assez ancienne, a été décrit pour la première fois par J. SERPINET (26) en 1956. Il a été remanié depuis, essentiellement dans la partie qui assure la purification de l'air comburant, par HOYNANT (12) qui en donne dans sa thèse une description détaillée.

Pour l'essentiel il est constitué par un système de purification de l'air, un four à combustion et un ensemble d'analyse du gaz issu de ce four. Un analyseur d'oxygène lui est quelquefois adjoint pour étudier l'influence de la concentration en oxygène.

A - Purification de l'air.

L'air, envoyé dans le circuit par une pompe à membrane, traverse l'appareil à un débit de l'ordre de 7 l/h, maintenu constant grâce à un "isofluxor", et mesuré à la sortie de l'appareil par un débitmètre à bulles.

Dans une première étape, il est purifié suivant un procédé chimique classique. Une série de barboteurs à acide sulfurique concentré, solution de potasse (8N), de colonnes à pastilles de potasse, puis amiante sodé et anhydron, un four garni d'amiante platiné porté à 750 °C assurent sa déshydratation, sa décarbonatation, l'oxydation des composés hydrogénés et de l'oxyde de carbone en eau et anhydride carbonique, également absorbés.

L'efficacité de ce premier ensemble est insuffisante pour assurer la combustion du graphite dans des conditions "propres" et HOYNANT l'a complété par un second ensemble entièrement en verrerie soudée. L'air pénètre d'abord dans un four à amiante palladié à 600 °C et parcourt ensuite deux pièges en tube de verre ayant chacun une longueur de 4 m., un diamètre de 12 mm, remplis de billes de verre et plongés

.../...

dans de l'oxygène liquide.

B - Le four à combustion.

C'est un tube de silice de 2 cm de diamètre, portant à sa base une pastille de silice frittée destinée à recevoir l'échantillon de graphite dont la masse est couramment comprise entre 500 mg et 1 g.

La température du four est maintenue constante à l'aide d'un pyrectron (Coreci) qui assure sa régulation à 1/10 de degré près pour peu que la tension d'alimentation du four soit adaptée correctement au domaine de température utilisé.

Ce four était autrefois soudé au système de purification qui le précédait; mais HEUCHAMPS (11) a montré qu'au cours de la soudure une quantité variable des constituants du pyrex pouvait se volatiliser, se déposer sur le graphite et catalyser sa combustion. La jonction est donc assurée désormais par un rodage lubrifié au graphite et baignant dans le mercure d'un godet concentrique.

C - Analyseurs de CO et CO₂

L'air résultant de la combustion traverse ensuite deux analyseurs ONERA 80 dont l'un indique la teneur en CO et l'autre en CO₂. Leur fonctionnement a déjà été décrit. Rappelons simplement qu'ils déterminent les concentrations des deux gaz par absorption dans l'infra-rouge, et dans un intervalle allant de 0,001 % à 3 %. A cause d'un léger recouvrement des bandes d'absorption du CO et du CO₂, la précision est maximum quand les concentrations des deux gaz sont du même ordre. En combustion catalysée le rapport CO/CO₂ est fréquemment de l'ordre de 0,1 ; la précision n'est alors que de 10 % environ sur le CO. Mais la vitesse de gazéification en CO n'étant plus qu'une fraction minime de la vitesse globale, il n'est pas spécialement utile de débarrasser le gaz de son CO₂ avant qu'il ne pénètre dans l'analyseur à CO.

Le fonctionnement de ces appareils a récemment été amélioré par la mise en service d'une alimentation stabilisée.

Les signaux fournis par ces deux analyseurs, ainsi que la f.e.m. du thermocouple détectant la température de combustion du graphite sont envoyés vers un enregistreur à trois directions du type "speedomax".

En résumé cette technique expérimentale permet de suivre de façon continue, en l'enregistrant, l'oxydation du graphite en CO et CO₂.

D - Analyseur d'oxygène.

La détermination de l'ordre de la réaction suppose la connaissance de la vitesse de combustion en fonction de la teneur en oxygène du mélange gazeux comburant. Un analyseur "Beckman" permet de le doser de façon particulièrement rapide et précise. Cet appareil utilise le caractère paramagnétique de l'oxygène : la mesure de la susceptibilité paramagnétique du mélange au moyen d'une balance magnétique donne par lecture directe la pression partielle en oxygène du gaz qui le traverse. Un étalonnage préalable doit être établi pour les deux échelles de l'appareil : 0-10 % et 0-100 % et se traduit par une proportionnalité rigoureuse entre la valeur donnée par la lecture et la pression d'oxygène. La précision de la mesure est supérieure à $\pm 0,5$ % de la valeur maximum de l'échelle pour peu que l'on tienne compte du léger diamagnétisme de l'azote diluant l'oxygène.

3 - Détermination des paramètres cinétiques.

A - Vitesse.

A partir des courbes d'étalonnage et en apportant au débit les corrections nécessaires dues aux variations de température ambiante et de pression atmosphérique, les analyseurs fournissent les concentrations en CO et CO₂ du gaz de combustion. Connaissant le débit il est alors aisé de calculer la vitesse de gazéification du carbone qui dans la suite sera toujours exprimée pour un échantillon déterminé en atome gramme de carbone par heure.

La précision de ces analyseurs est de l'ordre de 3 %, à condition qu'ils soient réétalonnés périodiquement, une fois par an environ, dans le but de tenir compte de la "dérive" inévitable.

B - Energie d'activation.

Si V_1 et V_2 sont les vitesses stationnaires de combustion à deux températures T_1 et T_2 , la loi d'Arrhénius permet d'écrire :

$$\log_{10} \frac{V_2}{V_1} = - \frac{E}{4,57} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

avec E exprimée en Kcal/mole.

Selon que V désigne la vitesse globale de combustion du graphite, la vitesse de formation du CO ou celle du CO₂, on obtient ainsi l'énergie d'activation globale, celle relative à la formation du CO ou du CO₂.

.../...

Un calcul d'erreur montre qu'on peut s'attendre par cette méthode à connaître l'énergie d'activation, selon l'écart thermique et les valeurs des vitesses, avec une marge d'incertitude qui, dans la majorité des cas, s'étend de 5 à 10 %.

De fait les valeurs expérimentales se groupent fréquemment autour de 40 kcal/mole et sont pour un même type de combustion connues à ± 3 unités près.

C - Le rapport CO/CO₂.

Le rapport de la vitesse d'apparition du CO à celle du CO₂ est souvent donné dans les études de combustions du carbone et constitue, en dehors de la signification complexe qu'il peut revêtir, un élément de comparaison commode entre divers types de carbone ou divers types de combustions catalysées d'un même graphite. HEUCHAMPS (11) avait d'ailleurs mis en évidence, dans un grand nombre de combustions, une relation entre ce rapport et l'énergie d'activation, toute diminution de l'énergie d'activation se traduisant par une diminution parallèle du rapport CO/CO₂.

Dans nos expériences, étant donné la faiblesse de ce rapport, l'incertitude sur les valeurs que nous en donnons ne doit pas être estimée inférieure à 10 %.

D - L'ordre.

L'étude de la variation de la vitesse de combustion avec la pression d'oxygène a été faite en alimentant l'appareil avec un mélange d'azote et d'oxygène, ces deux gaz provenant de tubes sous pression. Les pressions d'oxygène obtenues allaient ainsi de 50 à 750 mm de mercure environ, et se maintenaient tout à fait constantes au cours d'un essai.

L'ordre, n , se définit par la relation :

$$V = K p^n$$

où V est la vitesse, p la pression d'oxygène et k , un coefficient de proportionnalité.

L'existence d'une telle relation entre la vitesse et la pression ne peut être considérée, a priori, que comme une hypothèse simplificatrice qui doit conduire, dans le diagramme classique $\log V$ vs $\log p$ à une droite dont la pente indique l'ordre.

L'erreur commise sur la détermination de la pression est pratiquement nulle devant celles sur les vitesses. L'indétermination sur n provient donc uniquement de celle sur V .



CHAPITRE I I

--:--:--

CARACTERES GENERAUX DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DU GRAPHITE

--:--:--

1 - Graphites étudiés.

Comme on le verra par la suite, dans toutes les expériences les quantités de catalyseurs introduites ont été minimales et au maximum de l'ordre de grandeur de la quantité d'impureté contenue dans des graphites autrefois considérés purs lors d'études du même type. De ce fait l'échantillon de graphite doit se caractériser essentiellement par sa grande pureté, éventuellement aux dépens de son degré de graphitisation. Les échantillons les plus purs que nous possédions sont du type "Acheson", d'origine américaine (National Carbon) ou française (Péchiney). Les expériences les plus récentes ont été effectuées sur le graphite mis à notre disposition par le GNEC (1) et provenant de la Société "Carbone Lorraine". Du point de vue de la granulométrie nos échantillons sont de la catégorie 20-30 ou 30-60 ASTM.

Les caractéristiques de ces graphites sont données dans le tableau ci-dessous :

	Surface spécifique	Vitesse de combustion de 1 g à 621°C	E	CO/CO ₂
Péchiney 20-30	0,94 m ² /g	1,99 10 ⁻³ c/h	60 kcal/mole	1,18
Péchiney 30-60	1,24 "	2,32 "	54 "	1,10
GNEC 1	1,60 "	1,94 "	59 "	1,25

Le graphite Péchiney 30-60 semble d'une moins grande pureté, sa vitesse spécifique étant légèrement plus grande

(1) GNEC : Groupe national d'étude des carbones.

et son énergie d'activation plus faible que celles des deux autres échantillons. Il a, pour cette raison, été moins utilisé.

Le graphite Péchiney 20-30 a été analysé par les laboratoires d'analyse du Commissariat à l'énergie atomique (C.E.A.) et du Centre d'études et de recherches des Charbonnages de France (CERCHAR). Les résultats de ces deux analyses sont les suivants :

	Al	B	Cu	Fe	Ag	Si	Na
CERCHAR	X	X	X	X	P	P	-
C.E.A.	X	0,1ppm	0	0	0	0	2,5ppm
X : absent ; 0 : à peine visible ; P : présent, en faible quantité sans estimation ; - : non recherché							

2 - Allure de la réaction.

Il convient tout d'abord d'insister sur un point commun à toutes nos combustions. Alors que C. HEUCHAMPS(11) n'avait jamais observé l'oxydation catalysée pure mais se superposant dans tous les cas à la combustion propre du graphite, nous avons pris soin d'effectuer nos expériences à des températures suffisamment basses pour que, relativement à la sensibilité des analyseurs, la réaction catalysée soit seule à se produire. En toute rigueur, une partie du graphite brûle en régime propre mais les quantités de CO et de CO₂ qui en résultent sont beaucoup trop faibles pour être détectées par les analyseurs. Il est ainsi possible de faire correspondre à chaque sensibilité de l'analyseur une température de "combustion commençante" qui est arbitrairement celle à laquelle le graphite non traité dégagerait assez de CO et CO₂ pour provoquer une indication déterminée des analyseurs. Cette température n'est évidemment pas une caractéristique du graphite puisqu'elle n'a de sens que si on l'associe à une certaine sensibilité d'analyse des produits de la combustion.

Dans ces conditions l'allure de la réaction se trouve nettement modifiée par rapport au régime propre.

Rappelons que dans ce cas, on observe dès le début une augmentation sensible de la vitesse de combustion qui passe par un maximum lorsqu'environ 20% de la masse a été

.../...

volatilisée. La vitesse devient ensuite stationnaire jusque vers un degré d'avancement de 40 % et diminue ensuite progressivement. HOYNANT (12) a montré le parallélisme exact qui existe entre ces variations et l'évolution de la surface de l'échantillon, la vitesse spécifique demeurant sensiblement constante.

Le régime catalytique voit se succéder trois phases différentes.

La première, très brève, et qui peut ne pas se manifester si la sensibilité analytique est faible et la quantité de produit introduite insuffisante, consiste en la décomposition de ce produit qui, dans nos expériences, était le plus souvent un acétate ou un nitrate. Cette décomposition se produit généralement entre 200 et 300 °C et doit être plutôt dans le cas d'un nitrate sa réduction par le graphite. Les quantités de CO et CO₂ dégagées pendant cette phase sont effectivement de l'ordre de grandeur attendu.

La fin de ce phénomène est malaisée à saisir parce qu'il se produit toujours pendant la montée du four en température, et le début de la combustion proprement dite intervient avant qu'il n'ait complètement cessé. Ceci se traduit dans l'enregistrement par un minimum diversement prononcé suivant les cas.

La deuxième phase correspond indiscutablement à la combustion. Mais, phénomène très général, les vitesses d'apparition du CO et du CO₂ subissent à température constante, une chute brutale, qui se ralentit ensuite, pour laisser place au bout d'un temps plus ou moins long suivant la température, à la troisième phase : le régime stationnaire de la combustion.

A la différence de la combustion non catalysée, la vitesse se maintient ici constante jusqu'à des degrés d'avancement très grands et pouvant dépasser 70 %. Sa valeur, reproductible à 10 % près environ pour une même quantité de catalyseur, ne dépend pas de la masse d'échantillon de graphite si toutefois le degré de recouvrement est assez faible. Notons que ces deux faits sont en accord avec une action localisée du catalyseur.

La phase transitoire au cours de laquelle la vitesse de combustion décroît brusquement et finit par se stabiliser à une valeur qui représente quelquefois le 1/10 seulement de la valeur initiale, se rattache à une propriété très

générale de la combustion catalysée du graphite : le rôle promoteur de l'eau. Cet effet, reconnu déjà depuis assez longtemps, s'est nettement vérifié dans chacune de nos combustions. La teneur en vapeur d'eau nécessaire à son apparition est extrêmement faible puisque l'air purifié par la voie chimique habituelle en contient assez pour servir éventuellement à son étude. Or, les produits que nous avons utilisés, acétates ou nitrates, contiennent tous plusieurs molécules d'eau de cristallisation. Il est légitime de penser que ces molécules d'eau ne quittent pas la surface instantanément et que leur départ progressif est la cause de la décroissance de la vitesse.

Ce point de vue se vérifie de deux façons. D'abord, en maintenant le graphite traité dans un courant d'air sec à une température telle que la combustion ne s'amorce pas mais suffisante pour assurer la décomposition de l'hydrate. On constate (l'expérience a été faite à 280 °C avec du nitrate de manganèse) que cette phase transitoire disparaît et que le régime stationnaire s'établit immédiatement.

D'autre part, le palladium, introduit sous forme de complexe dinitré et tétra-amminé, sans eau de cristallisation, ne donne pas lieu à ce phénomène.

Il est aussi possible que certains produits, sans exister sous forme d'hydrates définis, retiennent toutefois suffisamment d'eau, pour provoquer cette même décroissance.

Quoi qu'il en soit, cet effet est de nature à rendre impropre la méthode utilisée en particulier par HARKER (10) et qui consiste à mesurer l'activité d'un catalyseur par l'abaissement de la température d'ignition qu'il détermine. Ces valeurs sont nécessairement relatives au début de la combustion et il apparaît d'après ce qui précède, qu'elles ne présentent pas de signification simple.

Remarque : Conditions anormales de la combustion.

La méthode expérimentale que nous avons utilisée admet implicitement, qu'à chaque instant, la quantité d'oxygène consommée par la combustion est négligeable devant celle que le courant gazeux apporte au graphite.

De fait, dans nos expériences, la proportion d'oxygène consommée est inférieure à 5 %. Mais en utilisant comme gaz comburant un courant d'azote chargé de 2 % d'oxygène,

à une température convenable, la majeure partie de l'oxygène réagit, ce qui se traduit par le fait que la vitesse de gazéification devient indépendante de la température. Cette simple expérience permet de conclure que l'ordre de la réaction est certainement inférieur à 1 sans quoi la proportion d'oxygène consommé pour la combustion serait indépendante de la pression et la vitesse de combustion lui serait proportionnelle.

Un autre facteur est aussi de nature à rendre anormales les conditions de la combustion. Dans un domaine de température, difficile à déterminer avec précision en raison du grand nombre de données dont il dépend, mais qui, dans nos expériences, va de 500 à 580° environ, le dégagement de chaleur provoqué par la combustion peut être assez important pour échauffer la masse du graphite. Cet effet ne peut se produire qu'à une température moyenne puisque, à basse température la vitesse est trop faible et qu'à haute température, le rayonnement participe de façon prépondérante aux transferts de chaleur et empêche l'isolement thermique du système. Quoi qu'il en soit, une évolution auto-accélérée de la combustion peut réellement se produire (1).



(1) Lors des deux expériences au cours desquelles cette ignition a eu lieu, l'élévation de température que le thermocouple a transmise avec quelque retard était supérieure à 10° au moment où nous y avons volontairement mis fin.

E T U D E C O M P A R E E
D E L ' E F F E T C A T A L Y T I Q U E
D E D I F F E R E N T S M E T A U X

-:-:-:-

1 - Introduction.

Devant la variété, la complexité et souvent les contradictions des résultats fournis par les différents auteurs, l'étude systématique de l'action de tous les éléments métalliques, paraît hasardeuse et ses conclusions ne semblent devoir a priori constituer qu'un ensemble de données difficiles à relier. Nous avons jugé préférable d'effectuer nos essais en fonction d'une idée directrice qui nous paraissait devoir se vérifier dans un certain nombre de cas.

Il est en effet naturel de penser que si, dans les conditions de la combustion, un élément est susceptible d'évoluer entre deux degrés d'oxydation, cette évolution doit favoriser le transfert d'oxygène vers le graphite et assurer plus aisément son oxydation. Un exemple tout indiqué est celui du baryum qui, dans notre domaine de température, voit s'établir un équilibre entre ses deux oxydes BaO et BaO_2 . L'oxyde inférieur tend à s'oxyder au contact de l'air tandis que le peroxyde est réduit par le graphite. Soumis à ces deux actions contraires, le baryum devrait constituer un catalyseur efficace de la combustion.

Ce mécanisme de l'action catalytique, déjà envisagé autrefois, devrait nettement se différencier des interprétations données depuis quelques années par les auteurs qui essaient d'adapter au cas de la combustion du graphite les considérations de type électronique. Ces conceptions constituent la voie de recherche la plus récente des problèmes soulevés par la réactivité des solides et inspirent, à l'heure actuelle, la plupart des études de cinétique ou de catalyse hétérogènes. Leurs formulations peuvent être très diverses dans le détail mais leur principe commun reviendrait ici à faire intervenir une interaction électronique entre le catalyseur et le réseau de graphite, qui provoquerait une perturbation dans la répartition des électrons de ce dernier. Cette modification, qui peut par exemple s'exprimer dans le langage

.../...

de la théorie des bandes par une variation de la hauteur du niveau de Fermi, se répercuterait dans la réactivité du solide qui deviendrait ainsi plus aisément oxydable. La distinction essentielle de cette conception par rapport à l'hypothèse précédente est de ne pas supposer la formation, à partir du catalyseur, d'un composé intermédiaire qui permet à la réaction de se produire dans son voisinage immédiat. Elle rend au contraire très bien compte de l'action qu'une particule élémentaire de catalyseur peut exercer en un point quelconque du monocristal sur lequel elle se trouve, et c'est là un point que LONG et SYKES (22) ont déjà souligné. De plus, lorsque la quantité de catalyseur augmente, la réactivité de tout le solide est modifiée et il y a tout lieu d'en attendre une diminution de l'énergie d'activation suffisamment importante pour dépasser la limite des erreurs expérimentales.

Cette interprétation de l'action catalytique n'est cependant pas la seule à envisager une action à distance du catalyseur et une diminution de l'énergie d'activation quand la teneur en impureté augmente. En effet, L. BONNETAIN a insisté sur le rôle de la couche d'oxyde de surface qui se forme au cours de la combustion et qui ne serait autre qu'un produit intermédiaire de la réaction, dont la volatilisation fournit les oxydes du carbone. Selon cet auteur, la constitution de cette couche par adsorption de l'oxygène et sa désorption globale sous forme d'oxyde de carbone et de gaz carbonique obéissent à la loi d'Elovich qui entraîne une variation linéaire de l'énergie d'activation de chacun de ces processus en fonction du degré de recouvrement de la surface en oxygène. On pourrait alors imaginer que le catalyseur favorise la formation de cette couche à des températures plus basses que lors de la combustion du graphite pur et que le degré de recouvrement qui en résulterait irait en croissant régulièrement avec la quantité de catalyseur. L'action de ce dernier ne serait donc plus localisée nécessairement à son voisinage et l'énergie d'activation de la combustion irait en diminuant au cours de l'addition de nouvelles doses d'impureté.

Ce dernier schéma pourrait d'ailleurs fort bien s'accorder avec l'hypothèse initiale de la constitution, à partir du catalyseur, d'un oxyde supérieur qui se réduit au contact du carbone, le résultat de cette réduction étant l'accroissement de la couche superficielle d'oxyde jusqu'à ce que la désorption vienne exactement compenser l'adsorption dans ses effets et permettre ainsi l'établissement d'un état stationnaire.

.../...

Quoi qu'il en soit, l'existence vérifiée de cette propriété catalytique, dans le cas du baryum par exemple, ne peut être considérée en elle-même comme une vérification valable de l'hypothèse puisqu'une telle propriété paraît particulièrement banale devant les conclusions accumulées par de nombreux auteurs. Il est donc essentiel de s'assurer parallèlement que les autres éléments de la famille du baryum, à savoir le strontium et le calcium, n'ont comparativement qu'une action négligeable.

Comme on le verra, l'expérience a permis de conclure positivement. Dès lors, les essais devaient être menés dans deux directions différentes.

D'une part, il était tout à fait vraisemblable dans ces conditions que l'anion combiné au métal introduit ait une action indirecte dans la mesure où il peut, par sa liaison énergétique avec le cation, empêcher ce dernier de réagir avec l'oxygène et, par voie de conséquence, d'assurer sa fonction catalytique.

D'autre part, et en vue de généraliser si possible la validité de cette hypothèse, il était particulièrement indiqué de soumettre à l'essai les métaux connus pour posséder un oxyde unique, suffisamment stable de façon qu'il ne se réduise pas au contact du graphite. La comparaison des résultats fournis par ces éléments avec d'autres, aux valences multiples, tels que le manganèse ou le plomb, était évidemment pleine d'enseignement.

2 - Etat du métal déposé sur le graphite.

Les travaux publiés jusqu'ici ne se préoccupent pas particulièrement de l'état chimique dans lequel se trouvent les produits catalyseurs répartis à la surface du graphite. Cette question est pourtant de grande importance si l'on cherche à comprendre le mécanisme de la catalyse, mais on ne dispose guère de moyens expérimentaux pour l'aborder.

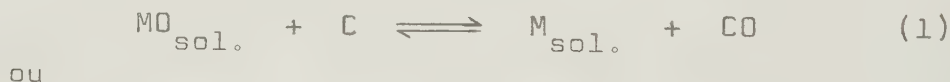
Il est un point, du moins, qui ne laisse pas de doute. Les produits initialement introduits à chacun de nos essais étant des nitrates ou des acétates, tous aisément décomposables, surtout face à l'action réductrice du carbone, ne peuvent donner à bref délai, que le métal ou l'un de ses oxydes, et l'anion ou les produits de sa décomposition, quittent la surface du graphite. D'autre part, la température n'est pas assez élevée pour que l'on puisse envisager la formation d'un carbure. L'hypothèse la plus simple consiste à

.../...

admettre que le métal, ou son oxyde, se trouve simplement déposé sur la surface de carbone, sans toutefois omettre la possibilité d'une liaison chimique avec le réseau.

Pour préciser davantage la situation des atomes métalliques, faute de moyens d'étude directs, les considérations thermodynamiques semblent les seules indiquées. Cependant l'application de la thermodynamique chimique est ici rendue particulièrement délicate du fait de l'extrême division de la matière. Les molécules catalytiques se déposent sur une surface relativement grande, à partir d'une solution diluée et préalablement congelée. Tous ces facteurs concourent à rendre très improbable la formation d'îlots cristallins. Il est plus légitime d'admettre que les molécules sont, sinon complètement isolées, du moins groupées par paquets de quelques unités seulement. De toute façon, cette situation est fort éloignée de l'état cristallin habituel auquel se rapporte la presque totalité des considérations électroniques sur l'état solide et des données thermochimiques. L'emploi de ces dernières, malgré son intérêt, ne peut conduire à une certitude.

La méthode employée est évidemment approximative. Elle consiste à appliquer l'équation de Nernst à l'un ou l'autre des équilibres de réduction :



ou



Cette équation permet de calculer la constante d'équilibre K_p :

$$\log_{10} K_p = Q/4,57 T + 1,75 \log T \sum n_g + \sum n_g c_g$$

où Q est la chaleur de la réaction ; n_g , les coefficients stoechiométriques des gaz qui participent à la réaction, comptés positivement pour les gaz qui apparaissent et négativement pour ceux qui disparaissent, c_g des constantes appelées "constantes chimiques conventionnelles", chacune d'entre elles étant propre à un gaz particulier. Ces constantes sont toutes voisines de 3 et en l'absence de données, on admet $c_g = 3$. Pour l'oxyde de carbone et le gaz carbonique, elles valent respectivement 3,5 et 3,2.

Dans la mesure où tous les constituants de ces

.../...

équilibres sont solides à l'exception de CO et de CO₂,

$$K_p = P_{CO} \quad \text{ou} \quad K_p = P_{CO_2}$$

suivant que l'on considère (I) ou (II).

La sensibilité analytique la plus grande que nous puissions utiliser permet de détecter 0,03% de gaz carboné dans l'air de combustion dont la pression est de 1 atm. Nous devons donc considérer la réaction comme possible, uniquement dans le cas où la pression de gaz carboné calculée est supérieure à $3 \cdot 10^{-4}$ atm. Il s'agit évidemment d'un ordre de grandeur et les conclusions ne sont vraiment valables que lorsque la pression calculée diffère de la valeur précédente d'au moins deux puissances de 10.

Notons toutefois comme un avantage que l'application de la formule de Nernst donne des résultats particulièrement bons dans le cas de la réduction des oxydes par le carbone en raison de la stabilité de cet élément même à très haute température, alors que ses oxydes sont gazeux.

Exemple d'application.

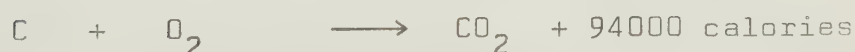
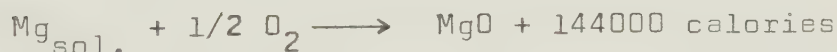
Soit à étudier la réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone :



ou



On connaît :



Les chaleurs des réactions (I) et (II), dans le sens de la réduction sont donc respectivement :

$$Q_1 = 26600 - 144000 \quad \# \quad - 117000 \text{ calories}$$

et

$$Q_2 = 94000 - 2 \times 144000 \quad \# \quad - 194000 \text{ calories}$$

.../...

L'application de la formule de Nernst donne respectivement :

$$\log K_1 = - 117000/4,57 T + 1,75 \log T + 3,5$$

et

$$\log K_2 = - 194000/4,57 T + 1,75 \log T + 3,2$$

Pour une température moyenne de 800 °K (527 °C) :

$$\log K_1 = - 23 \quad \text{et} \quad \log K_2 = - 54$$

$$K_1 = P_{CO} = 10^{-23} \quad K_2 = P_{CO_2} = 10^{-54} \text{ atm.}$$

La conclusion est ici tout à fait nette : à la température envisagée et avec la sensibilité analytique mise en oeuvre, l'oxyde de magnésium solide n'est absolument pas réduit par le graphite.

Une première difficulté peut être soulevée si l'on remarque que le magnésium est un métal relativement volatil puisqu'il bout à 1120 °C et qu'à la température envisagée il pourrait avoir tendance à se vaporiser et être de ce fait emporté par le courant gazeux. Il conviendrait dans ce cas, de considérer plutôt l'équilibre suivant :



On connaît :



d'où :

$$Q = 26600 - 36000 - 144000 = - 152000 \text{ calories}$$

et

$$\log K_p = - 152000/4,57 T + 1,75 \times 2 \times \log T + 6,5$$

soit

$$K_p = 10^{-25} \text{ atm.}^2$$

et l'on peut conclure que cette réaction n'offre pas plus de possibilité que la précédente.

Il va de soi que la remarque précédente s'applique tout à fait ici, c'est-à-dire que les valeurs utilisées se rapportent à des produits massiques et cristallins et qu'elles ont toute chance d'être nettement différentes de celles qu'il faudrait prendre pour tenir compte de la division de l'oxyde et du métal. L'approximation serait sans nul doute meilleure si au lieu d'utiliser les valeurs précédentes, on s'intéressait plutôt aux grandeurs relatives au métal et à l'oxyde sous

forme moléculaire, c'est-à-dire gazeuse. Cela revient à admettre que l'état de ces produits sur la surface du graphite se rapproche davantage de l'état gazeux que de l'état solide tout en admettant qu'ils restent fixés sur cette surface et que seuls l'oxyde de carbone et le gaz carbonique sont volatils. On est alors conduit à considérer l'équilibre :



en continuant à poser :

$$K_p = P_{\text{CO}}$$

et en attribuant à MgO et Mg leurs constantes thermodynamiques à l'état gazeux.

Mais le calcul n'est alors possible que si l'on connaît la chaleur de la réaction :



3 - Aperçu sur les travaux concernant les oxydes métalliques à l'état gazeux.

Il n'est, a priori, nullement évident que la vaporisation d'un oxyde fournisse ce dernier sous forme moléculaire plutôt que ses produits de dissociation. Le premier problème est donc celui de l'existence même de l'oxyde en phase gazeuse.

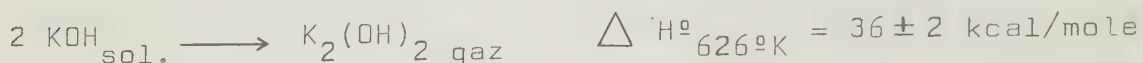
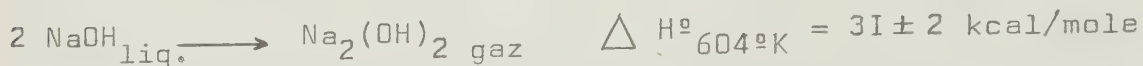
Récemment, un certain nombre de chercheurs ont abordé cette question par des moyens différents. Sans vouloir établir une liste complète de ces travaux, il convient tout particulièrement de citer les auteurs qui ont utilisé la spectrométrie de masse pour étudier la composition de la vapeur qui règne, à une certaine température, au-dessus d'un oxyde. Cette technique leur a permis de mettre physiquement en évidence l'existence des formes moléculaires stables à la température envisagée.

P.W. BICKEL et L.V. HOLROYD (2) ont ainsi établi l'existence des oxydes de strontium et de baryum à l'état moléculaire entre 1600 et 1800 °C, et montré que l'oxyde de strontium commence à se dissocier à ces températures alors que celui du baryum est stable.

R.F. PORTER, W.A. CHUPKA et M.G. INGRAM (24) ont confirmé l'existence de l'oxyde de strontium gazeux et établi aussi celle de l'oxyde de magnésium. Mais la valeur qu'ils

donnent pour les énergies de dissociation de ces molécules est très imprécise : respectivement $3,6 \pm 2$ e.v. et inférieure à 3,9 e.v.

Dans un travail du même type, R.F. PORTER et R.C. SCHOONMAKER (24) ont déterminé entre 270 et 450 °C les enthalpies de formation, à partir de l'état condensé, des hydroxydes gazeux de sodium et potassium qui se présentent sous forme dimérisée :



En utilisant encore les méthodes analytiques de la spectrométrie de masse, INGHAM (14) et ses collaborateurs ont démontré l'existence de toute une série de molécules d'oxydes de molybdène, d'aluminium, de tungstène et d'uranium, et déterminé leurs constantes thermodynamiques.

En ce qui concerne plus précisément les oxydes alcalino-terreux, des valeurs beaucoup plus précises et plus complètes ont été obtenues par G. DRUMMOND et R.F. BARROW (7). Ces auteurs font un calcul thermochimique de l'énergie de dissociation des molécules à partir de la chaleur latente de sublimation des métaux et de leurs oxydes. Ils utilisent dans ce but les mesures de tension de vapeur de ces corps en fonction de la température, les déterminations les plus récentes, à l'époque de leur calcul, étant celles de MOORE, ALLISON et STRUTHERS (22) sur la vaporisation de l'oxyde de strontium. Les valeurs des énergies de dissociation à 0 °K sont d'après ces auteurs :

CaO : 116 ± 4 kcal

SrO : 110 ± 4 "

BaO : 129 ± 4 "

BeO : 127 ± 5 "

Ces résultats sont en accord remarquable avec ceux de HULDT et LAGERQVIST (13) qui, en étudiant les équilibres de dissociation de ces oxydes dans les flammes et mesurant la pression de vapeur du métal, parviennent aux énergies suivantes :

CaO : 120 kcal

SrO : 111 "

BaO : 127 "

BeO : 120 "

.../...

L'utilisation de ces valeurs dans le calcul thermodynamique précédent relatif à la réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone, permet de conclure sans ambiguïté à l'impossibilité d'une telle réduction dans le domaine de température envisagé.

Les conclusions sont tout aussi nettes en ce qui concerne les oxydes de calcium, strontium, baryum et béryllium, et aussi pour l'aluminium d'après les résultats de INGRAM (14).

4 - Résultats expérimentaux.

Comparer l'action des différents catalyseurs revient à mesurer la vitesse de combustion qu'assurent des quantités sensiblement comparables de ces catalyseurs introduits dans des échantillons de graphite de masses voisines. La façon la plus commode d'exprimer leur action consiste à la définir comme étant le rapport de la vitesse de la combustion catalysée à celle de la combustion propre de l'échantillon considéré, à la même température. Dans ce but, on est généralement conduit à extrapoler l'une de ces deux vitesses à une température différente de celle à laquelle elle a été mesurée. Pour rendre plus systématique le calcul de ces activités, et compte tenu de ce que l'énergie d'activation de la combustion propre a donné lieu à un nombre de déterminations souvent plus élevé, c'est la vitesse de combustion du graphite pur qui a toujours été extrapolée à la température de la combustion catalysée.

1) Action du baryum.

Ce métal est introduit sous forme de nitrate et la variation de son activité en fonction de sa teneur est indiquée dans le chapitre suivant. Pour une quantité de 10^{-5} Ba environ, soit sensiblement 120 ppm, il multiplie la vitesse de combustion par un facteur de 100. Son activité commence à apparaître à la dose de 2 ppm seulement sur un échantillon de 1 g.

La combustion en présence de ce métal s'effectue avec un rapport CO/CO_2 de 0,2 et présente un coefficient thermique de 40 ± 3 kcal/môle.

Pour montrer l'influence de l'anion auquel le baryum est associé, il convient d'utiliser un sel qui ne donne pas d'oxyde par dissociation thermique ou réduction. L'expérience a donc été faite avec du chlorure et du fluorure.

.../...

L'introduction du chlorure de baryum, en quantité sensiblement équivalente à la précédente, provoque une modification remarquable de l'allure de la réaction. La période de décroissance de la vitesse, en début de réaction, devient plus brève pour laisser place à une augmentation progressive qui finit par doubler sa valeur et correspond alors, à 15 % près par défaut, à celle que donnerait une même quantité de baryum introduit sous forme de nitrate.

Cette évolution de la réaction catalytique amène à penser que le chlore réduit l'activité du baryum mais que se produit une oxydation lente du chlorure finissant par rétablir l'activité de l'oxyde de baryum. Une telle transformation du chlorure en oxyde a, par ailleurs, été observée sur du chlorure fondu, chauffé à l'air (DUMAS,8).

Sous forme de fluorure, le baryum perd pratiquement toute son activité. Mais si la combustion s'effectue avec de l'air purifié par la voie chimique classique, sans piéger dans l'oxygène liquide les dernières fractions de vapeur d'eau, on constate que la vitesse de combustion se met à croître et est multipliée par un facteur de 10. Le remplacement de l'air humide par l'air sec issu des pièges, provoque l'abaissement de la vitesse qui finit par se stabiliser à une valeur environ 4 fois supérieure à la vitesse de combustion du graphite propre. Il est possible que la vapeur d'eau permette au fluorure de baryum de se transformer en une forme plus active en même temps qu'elle exerce son effet promoteur habituel sur la partie transformée. Mais, étant donné la faiblesse de la catalyse finale, une action de l'eau sur les impuretés qui accompagnent le fluorure, ne peut être exclue.

2) Action du calcium, du strontium et du magnésium.

Ces trois éléments ont été introduits sous forme de nitrate de calcium, de nitrate de strontium et acétate de magnésium.

Leur activité n'est pas tout à fait nulle. Mais alors qu'une dose de 120 ppm de baryum multiplie la vitesse de combustion par 100, des teneurs sensiblement équivalentes de ces métaux multiplient la vitesse par 4, 6 et 8 respectivement pour le calcium, le magnésium et le strontium, les rapports CO/CO_2 correspondants étant 0,30, 0,50 et 0,40.

3) Action du béryllium et de l'aluminium.

.../...

Le béryllium et l'aluminium, introduits aussi sous forme de sels donnant un oxyde par simple dissociation thermique, aux doses respectives de 120 et 72 ppm, provoquent une multiplication de la vitesse par 1 et 3, avec des rapports CO/CO_2 de 0,45 et 0,50.

4) Action du bore.

L'influence du bore a été étudiée par C. HEUCHAMPS (11) qui l'a introduit sous forme d'acide borique. L'anhydride qui résulte de sa décomposition thermique présente une activité inhibitrice que HEUCHAMPS a interprétée par un départ plus difficile de l'eau adsorbée par le graphite. A l'état stationnaire, le bore ne présenterait donc aucune influence.

5) Action du sodium.

La variation de l'activité du sodium en fonction de sa teneur est indiquée dans le chapitre suivant. Une dose de 10^{-5} atome-gramme, comparable à celle utilisée pour les métaux précédents, provoque une multiplication de la vitesse par un facteur de 230, double de celle due au baryum. Cette combustion catalysée présente un rapport CO/CO_2 voisin de 0,1 et une énergie d'activation de 36 kcal/mole.

Ces données sont relatives au sodium introduit sous forme d'acétate. Si on utilise du chlorure de sodium en quantité équivalente, l'activité observée est 4 fois plus faible. Mais, ici aussi, la vitesse de combustion se met à croître et, à l'état stationnaire atteint une valeur double qui représente donc la moitié de l'activité de l'acétate de sodium.

6) Action de l'argent.

Ce métal, introduit sous forme de nitrate, donne lieu à une combustion remarquable puisqu'elle ne fournit que du gaz carbonique, du moins à la température de 400 °C environ. Entre 500 et 550°, températures auxquelles la combustion propre commence à apparaître, le rapport CO/CO_2 , difficile à mesurer, prend une valeur voisine de 1/100. La vitesse de la combustion se réduit donc ici, en toute rigueur, à la vitesse de formation du CO_2 . Le coefficient thermique est de 38 ± 3 kcal/mole.

Pour une dose approximative de 10^{-5} Ag, l'activité

de ce métal se traduit par un facteur multiplicatif de la vitesse égal à 1340.

7) Action de l'or.

Il n'a pas été possible d'introduire ce métal autrement que combiné à un anion chlorure ; encore était-il nécessaire de ne pas choisir un sel contenant simultanément un métal alcalin, c'est pourquoi l'acide chloro-aurique, $(\text{Au Cl}_4)\text{H}$, a été utilisé.

Le rapport CO/CO_2 prend la valeur 0,18 et d'énergie d'activation 40 ± 3 kcal/mole. A la dose de 10^{-5} Au, l'activité est sensiblement 240.

8) Action du cadmium.

L'acétate de cadmium a été incorporé à la dose de 260 ppm dans un échantillon de 1 g. De même que dans le cas de l'argent, la combustion ne laisse pas apparaître d'oxyde de carbone même à la température de 530 °C. Le coefficient thermique est de 42 kcal/mole et l'activité se traduit par un facteur de 190. En admettant, dans ce domaine de concentration, une variation linéaire de l'activité en fonction de la concentration, on aboutit à un facteur de 90, pour une quantité de 10^{-5} Cd comparable aux doses précédentes.

9) Action du cuivre.

Incorporé sous forme de nitrate, le cuivre, sans faire complètement disparaître la formation d'oxyde de carbone, réduit cependant le rapport CO/CO_2 à la valeur très faible de 0,03 à 500 °C. Le coefficient thermique de la réaction est voisin de 40 kcal/mole. La vitesse de la combustion se trouve, pour 10^{-5} Cu, multipliée par environ 500.

10) Action du platine et du palladium.

Ces deux métaux annulent aussi complètement le rapport CO/CO_2 , même à des températures telles que la combustion propre fournisse l'oxyde de carbone à une vitesse importante (600 °C).

Le résultat obtenu pour le platine est purement qualitatif parce que le complexe utilisé, de formule $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$, se dissout très mal dans l'eau et à une dose inconnue.

Quant au palladium, dont on a utilisé le complexe soluble $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, son activité semble consister en une catalyse légère de la combustion proprement dite, mais très énergique de l'oxydation secondaire de l'oxyde de carbone en gaz carbonique.

11) Action du manganèse.

Le nitrate de manganèse a été introduit à des doses progressivement croissantes. Les variations de l'activité catalytique qui en résultent sont présentées dans le chapitre suivant. La combustion s'effectue avec un rapport CO/CO_2 égal à 0,08 et une énergie d'activation de 40 ± 3 kcal/mole. Son action est très puissante puisque la dose maximum de $7 \cdot 10^{-6}$ Mn, soit environ 80 ppm, multiplie, à 437°C , la vitesse de combustion par $8,6 \cdot 10^4$.

12) Action du plomb.

L'acétate de plomb se dissout aisément dans l'eau mais tend, en milieu neutre, à s'hydrolyser et à donner un produit insoluble. Il a donc été dissous en milieu légèrement nitrique.

Ce métal présente l'activité la plus forte qui ait été observée et abaisse la température de combustion commençante jusqu'à moins de 280°C . Un résultat analogue a été obtenu par NEBEL et CRAMER (23) dans une étude empirique de l'action catalytique de l'acétate de plomb sur l'oxydation de dépôts carbonés. Cette température ne représente d'ailleurs pas un seuil puisque dans nos expériences la saturation n'a pas été atteinte. Il serait curieux de savoir jusqu'à quelle température la combustion pourrait être suivie, surtout en utilisant l'effet promoteur de la vapeur d'eau.

La combustion possède un rapport CO/CO_2 de 0,08 et une énergie d'activation de 35 kcal/mole. La dose maximum utilisée de $1,12 \cdot 10^{-5}$ Pb, multiplie la vitesse de combustion par $4,7 \cdot 10^5$.

Etant donné cette action particulièrement énergique du plomb, il était intéressant de chercher à déterminer la dose minimum à partir de laquelle la catalyse apparaît. On est pour cela amené à introduire des quantités d'acétate correspondant à une fraction de ppm et à brûler l'échantillon à une température plus élevée afin de suivre la combustion à l'aide de la même sensibilité.

.../...

Le déroulement de la combustion à une température plus élevée met alors en évidence une propriété singulière de l'action du plomb. Le phénomène se produit à partir de 460 °C et consiste en une exaltation considérable de l'activité catalytique. L'augmentation de la vitesse, à partir de l'état stationnaire qui suit la période initiale de décroissance, prend un temps de plus en plus court quand la température s'élève. Depuis environ 15 heures à 460 °C, ce temps diminue jusqu'à quelques minutes au voisinage de 550 °C mais, de toute façon, entraîne la combustion d'une fraction importante de l'échantillon (au moins 40 %). Cette exaltation d'activité provoque une multiplication de la vitesse à l'état stationnaire par un facteur de l'ordre de 10, et fait très nettement reculer le seuil d'activité du plomb qui, en définitive, n'a pas été observé. Le tableau suivant donne les vitesses mesurées à 497 °C après avoir introduit sur des échantillons de graphite Péchiney 20-30, de 520 mg chacun, trois doses décroissantes de plomb. L'activité se définit comme précédemment par le rapport de la vitesse mesurée à celle de la masse équivalente de graphite propre à la même température.

Quantité de plomb en 10^{-1} Pb	Titre en ppm	Vitesse en 10^{-3} C/h	Activité
1,82	4,2	1,95	510
1,07	2,5	1,02	270
0,58	1,3	0,47	120

Le rapport CO/CO_2 prend successivement pour ces trois combustions les valeurs de 0,078, 0,080, 0,075. L'énergie d'activation est de 27 kcal/mole mais la précision est certainement moins bonne que pour les déterminations précédentes. Les mesures relatives à ce nouveau régime sont en effet plus délicates car il faut veiller à ce que la combustion ne prenne pas un tour auto-accéléré comme cela a été indiqué au chapitre précédent.

Pour tenter d'élucider la nature de ce changement de régime, il est intéressant de chercher à le provoquer indépendamment de la combustion en maintenant le graphite traité au plomb, à 550 °C, sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon. La transformation ne se produit pas dans ces conditions et semble donc bien exiger la présence d'oxygène.

Si le phénomène envisagé consistait en une meilleure répartition du catalyseur facilitée par l'élévation de la

température, il est vraisemblable que l'absence d'oxygène ne l'empêcherait pas de se produire.

De toute façon, une telle explication doit être rejetée car, si contrairement à l'expérience précédente, on maintient l'échantillon, à 550°, pendant une heure environ, sous atmosphère inerte, l'exaltation ayant été accomplie, on constate que le plomb retrouve son activité antérieure. Une nouvelle combustion fait se répéter la transformation qui présente, de ce fait, un caractère réversible.

La description de ce phénomène doit être complétée en rendant compte d'une nouvelle évolution qui se produit en élevant davantage la température. L'expérience a été effectuée sur l'échantillon qui contenait $5,84 \cdot 10^{-8}$ Pb. La température de combustion, initialement de 497°C, est élevée de façon progressive jusqu'à 620°C. Au cours de cette élévation de température supérieure à 120°, la vitesse de la combustion s'élève suffisamment peu pour que l'on puisse continuer à analyser le gaz sans diminuer la sensibilité. D'ailleurs, à partir de 610° environ, la vitesse diminue de façon brutale malgré l'augmentation constante de la température et finit par se stabiliser à un nouvel état stationnaire.

Si on reprend alors la combustion de l'échantillon à la température initiale de 497°, on note que la vitesse a, au début de cette nouvelle combustion, sensiblement la valeur que l'on peut déduire, par extrapolation à cette température, de la vitesse existant avant l'exaltation. Mais, au fur et à mesure que la combustion se poursuit, la même augmentation de vitesse se produit de nouveau, jusqu'à l'atteinte d'un état stationnaire où la vitesse est inférieure de 20 % seulement à celle qui existait au début de l'expérience. Cet écart doit sans doute être attribué à l'évaporation d'une partie du plomb pendant que le graphite était porté à 620° durant quelques minutes. (On sait que la tension de vapeur du plomb est déjà de 1 mm de mercure à 973°C).

En résumé, le phénomène observé présente les caractères suivants :

- a) ne se produit qu'en présence d'oxygène et à une température suffisante ;
- b) disparaît, à température constante, dans des conditions réductrices et réapparaît à l'air ;
- c) disparaît par élévation de la température et réapparaît

.../...

par retour de la température à sa valeur initiale.

Cet ensemble de propriétés met nettement en évidence le caractère chimique de la transformation qui ne peut guère consister qu'en l'intervention à plus haute température d'un nouvel oxyde de plomb. L'interprétation la plus simple revient à supposer que deux oxydes de plomb sont susceptibles de catalyser la combustion, mais de façon inégale. A basse température, l'oxyde le plus puissant ne se forme pas parce que sa formation exige une énergie d'activation trop élevée. La catalyse est alors assurée par l'oxyde le plus faible. A une température suffisante (460°C au moins), la constitution de cet oxyde devient plus probable et l'exaltation correspond alors à l'établissement sur la surface de graphite d'un nouvel état stationnaire où une partie du plomb est engagée dans la forme la plus active. Par élévation de la température, l'instabilité de cette forme devient beaucoup trop grande et c'est de nouveau l'oxyde inférieur qui a le plus de chance de se former. Un nouveau régime s'établit, analogue à celui qui existe avant l'exaltation.

5- Interprétation des résultats expérimentaux.

Les résultats qui viennent d'être présentés montrent les très grandes différences de l'efficacité catalytique des impuretés minérales. Le tableau suivant les résume en indiquant, pour chaque métal, l'activité qui lui correspond.

Métal	Quantité introduite en 10^{-5} at.-g.	Titre en ppm	Activité
Ca	1	120	4
Mg	1	120	6
Sr	1	120	8
Be	1	120	1
Al	0,6	70	3
+ B	0,7	80	1
Ba	1	120	100
Na	1	120	230
Ag	1	120	1340
Au	1	120	240
Cd	1	120	90
Cu	1	120	500
Mn	0,7	80	86000
++ Pb	1,1	148	470000

+ L'action du bore a été étudiée par C. HEUCHAMPS.

++ L'activité indiquée ici est relative à la catalyse à basse température.

Il convient de noter que la mesure de l'activité telle qu'elle résulte de notre définition est une grandeur relative qui ne caractérise, en toute rigueur, l'action d'un élément, qu'à une concentration déterminée, dans un échantillon de masse définie et à une certaine température. Dans nos mesures les quantités globales d'impureté et leurs concentrations sont voisines, mais, du fait des grandes différences d'activité, les combustions ont quelquefois eu lieu dans des domaines de température différents. Cependant, étant donné que les coefficients thermiques sont tous compris dans l'intervalle 30-42 kcal/mole, les variations de température, tout en affectant les valeurs absolues des activités, ne peuvent modifier leur rapport de façon notable.

Dans ces conditions, la variation de l'activité dans un rapport supérieur à 10^5 et même 10^6 si l'on tient compte de l'exaltation du plomb à partir de 460° , est tout à fait remarquable et conduit à s'interroger sur l'existence même d'une propriété catalytique pour les premiers éléments du tableau dont l'activité, tout en étant très faible n'est pas exactement 1. En effet, les produits les plus purs que nous ayons utilisés (produits "Merck" pour analyse), contiennent d'après leur fiche signalétique, un peu plus de 0,2 % d'impuretés. L'introduction d'une dose de 100 ppm dans un échantillon de graphite s'accompagne donc, dans le meilleur des cas, de celle d'au moins 0,2 ppm d'impuretés diverses parmi lesquelles les alcalins et le plomb sont souvent cités. Si l'on tient compte, de plus, de l'effet observé par LANG qui consiste en une exaltation de l'activité de différents éléments introduits de façon simultanée, il apparaît qu'une multiplication de la vitesse par un facteur inférieur à 10, ne possède guère de sens et ne permet aucune assurance dans l'existence d'une action catalytique. Nous devons donc considérer qu'à la précision de nos mesures les six premiers éléments du tableau sont inactifs.

Or, le point commun à tous ces éléments et à eux seuls, est de posséder, à la température de la combustion, un oxyde unique que le carbone ne peut réduire. Tous les autres, qui sont indiscutablement actifs, possèdent au contraire, un ou plusieurs oxydes instables au contact du graphite. Le lien entre cette propriété et l'activité, est particulièrement net dans la famille des alcalino-terreux où le baryum, dont l'oxyde BaO est aussi stable que les autres, est le seul à permettre la formation d'un peroxyde dans les conditions de la combustion et aussi à catalyser nettement la réaction.

Ce point de vue est confirmé par le net abaissement d'activité que provoque l'association au métal catalyseur

.../...

d'un anion empêchant ou retardant la formation d'un oxyde. Il n'y a d'ailleurs pas lieu d'attendre une disparition complète de l'activité, car en dehors de l'hydrolyse possible du sel en solution, que nous avons déjà envisagée, un chlorure possède toujours la propriété de se transformer en oxyde. De plus, il est vraisemblable qu'une partie au moins des ions introduits par la solution s'adsorbent à partir d'elle sur le graphite ou s'y déposent, de façon isolée ; de ce fait une fraction des cations peut échapper à l'action de l'anion. Cette influence neutralisante doit donc être beaucoup plus nette si la quantité d'anion est très supérieure à celle du cation.

L'expérience a été faite sur du graphite GNEC 1, contenant $16,7 \cdot 10^{-7}$ Pb, auquel a été incorporé $83 \cdot 10^{-7}$ NaCl. On constate alors que la vitesse de combustion subit une chute considérable qui dure plusieurs heures avant l'établissement de l'état stationnaire. A la température de combustion de $488^{\circ}5$ on devrait normalement avoir une vitesse au moins égale à la somme de celles provoquées par le plomb et le sodium, soit $3,8 \cdot 10^{-3}$ C/h alors que la vitesse mesurée n'est que de $0,3 \cdot 10^{-3}$ C/h, soit plus de 12 fois plus faible. Sans disparaître totalement l'effet catalytique est ici beaucoup plus réduit en raison de la plus grande concentration relative en ion chlorure.

Il apparaît donc que l'hypothèse qui rend le plus aisément compte des faits observés est bien celle de l'établissement, à la surface du graphite, d'un régime de réductions et d'oxydations alternées du métal catalyseur, qui permet de fournir au combustible l'oxygène sous une forme plus réactive. Le catalyseur à l'état réduit peut être constitué par le métal lui-même (c'est sans doute le cas en ce qui concerne l'argent) ou par un oxyde inférieur (BaO pour le baryum). L'absence de données thermodynamiques suffisantes empêche de conclure de façon sûre pour des éléments tels que le plomb, le manganèse ou le sodium. En ce qui concerne ce dernier élément, l'hypothèse précédente peut très bien rendre compte de son action. On sait, en effet, que les métaux alcalins présentent toute une variété d'oxydes définis et il a été démontré que lors de la combustion à l'air du sodium ou du potassium, c'est le peroxyde qui se forme d'abord pour éventuellement ensuite se décomposer (27).

Il n'est pas nécessaire d'ailleurs, pour qu'un tel régime s'établisse, que l'oxyde du métal envisagé existe de façon stable à la température de la combustion. Il suffit évidemment qu'il se forme pendant un temps très bref, à l'exemple de nombreuses particules instables que l'on fait intervenir couramment dans les schémas cinétiques. L'instabili-

té de l'oxyde, en provoquant sa réduction plus facile par le carbone, peut même apparaître comme un facteur favorable à l'existence d'une forte action catalytique, et il se pourrait que se trouve là l'explication de l'activité plus grande de l'argent par rapport à celle du baryum. Dans le cas des autres métaux, la multiplicité des oxydes rend, de ce point de vue, l'interprétation moins facile. Il ne semble guère possible en particulier, de relier simplement l'activité d'un élément à ses constantes thermodynamiques et à celles de ses oxydes. Toutefois, il est remarquable que le plomb et le manganèse, dont les bioxydes sont couramment utilisés comme des oxydants puissants, soient aussi les catalyseurs les plus actifs de la combustion du graphite.



CHAPITRE IV

--:--:--

INFLUENCE

DE LA TENEUR EN IMPURETE

--:--:--

1 - Introduction.

A l'époque des premières recherches sur la combustion catalysée des carbones, les quantités d'impuretés minérales introduites étaient le plus souvent de l'ordre du %.

L'incorporation d'une teneur plus faible n'aurait d'ailleurs eu aucun sens puisque la proportion de cendres était du même ordre de grandeur. De plus, les moyens expérimentaux utilisés pour rendre compte de la réactivité, n'en fournissaient guère qu'un repère et n'auraient pu que difficilement se prêter à une étude quantitative.

En ce qui concerne plus particulièrement le graphite, un calcul approximatif montre l'impossibilité où se trouvaient ces chercheurs de mener à bien une telle étude. Sa surface spécifique, de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, est en effet assez faible, et représente, en mole, environ 500 ppm de la masse totale de l'échantillon. En supposant une masse molaire moyenne de 100 pour le sel ou l'oxyde introduit, on constate qu'il suffit alors de 0,5 % en poids d'impureté pour recouvrir complètement la surface de graphite. A ceci, vient s'ajouter le fait que, dans beaucoup d'essais, le catalyseur ne se déposait que sur la partie la plus extérieure de la surface, encore bien plus faible que celle due à la porosité fine de l'échantillon. La saturation devait donc rapidement être atteinte, et même des recherches effectuées beaucoup plus récemment par HARKER (10), dans le but précis d'étudier l'importance de l'activité catalytique en fonction de la quantité d'impureté, se sont heurtées à cet effet dans le cas du graphite.

HARKER et ses collaborateurs indiquent cependant un certain nombre de résultats pour des échantillons à plus grande surface, tels que des charbons de cellulose. L'indice de réactivité que ces chercheurs utilisent est l'abaissement de la température d'ignition. Nous avons déjà souligné le caractère complexe de cette donnée, mais ses variations apparaissent assez régulières. Dans le cas où l'effet de saturation n'est pas immédiatement atteint, HARKER conclut à une proportionnalité entre cet abaissement de température et la teneur en impureté qui, dans ces essais, était du carbonate

disodique. Le caractère linéaire de cette variation semble lui avoir masqué ce qui serait sans doute une propriété tout à fait remarquable de l'action catalytique.

En effet, pour lié qu'il soit à l'activité du catalyseur, l'abaissement de la température d'ignition ne peut pas être considéré comme sa mesure. C'est la vitesse de gazéification du graphite provoquée par la présence du catalyseur qui possède, à proprement parler, cette propriété. Suivre les variations de la température d'ignition, revient à simplement repérer, en fonction de la quantité de catalyseur, la température à laquelle une certaine vitesse est atteinte. Dans ces conditions, affirmer que cette température s'abaisse proportionnellement au poids de l'impureté introduite, signifie, qu'à une température donnée, la vitesse de la combustion, et donc l'activité du catalyseur, croît exponentiellement avec sa teneur. Le caractère remarquable de cette propriété tient à ce que l'activité spécifique, c'est-à-dire rapportée à l'unité de masse du catalyseur, n'est pas constante comme on pourrait s'y attendre a priori, mais augmente très vite avec la concentration en agent actif.

Ce travail de HARKER est une des rares études qui se soient préoccupées de ce sujet. Il convient toutefois de signaler les expériences effectuées au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay par LANG et ses collaborateurs. Ces chercheurs ont introduit dans des échantillons de graphite, comparables aux nôtres par leur degré de pureté et leur texture, des quantités d'impuretés métalliques suffisamment faibles pour que l'effet de saturation ne soit pas atteint. Malheureusement, ils ne donnent que peu de résultats (une ou deux valeurs par élément) et encore ceux-ci se rapportent-ils à des températures telles que la réaction catalysée s'accompagne toujours, de façon notable, de la combustion propre.

Il en résulte que nos essais sont pratiquement les premiers à avoir expérimenté l'action de doses suffisamment faibles de catalyseurs (de façon à repérer le seuil d'activité) sur des graphites à faible surface et de degré de pureté maximum à l'heure actuelle.

On conçoit cependant que l'obtention de résultats nombreux et variés soit particulièrement longue. Les mesures dont nous indiquons les résultats se rapportent à quatre éléments : Ba, Na, Mn et Pb, celles relatives aux deux derniers éléments ayant été répétées plusieurs fois afin de confirmer définitivement la propriété remarquable qu'ils présentent.

2 - Mode opératoire.

La plupart des essais effectués l'ont été de la façon suivante. Un échantillon de graphite dont la masse est voisine de 500 mg ou 1 g suivant le cas, est traité par une solution convenablement diluée du produit étudié, selon le procédé déjà décrit. Le traitement terminé, l'échantillon est soumis à la combustion à une température telle que les analyseurs accusent une déviation assez importante. La combustion doit être prolongée pendant un temps suffisamment long pour que le régime stationnaire s'établisse, que la mesure puisse être effectuée et fournisse les vitesses d'apparition du CO et du CO₂. En procédant ainsi à deux températures différentes, on peut calculer le coefficient thermique de la réaction.

Après cette première combustion, le même échantillon dont la perte de masse est généralement très faible, est traité une seconde fois par une nouvelle solution fraîchement préparée. A vitesse de combustion faible, de nombreux essais peuvent se poursuivre sur le même échantillon, sans que l'avancement final de la combustion n'excède 20 à 25 % à la fin du dernier essai.

Un certain nombre de combustions, menées à température plus élevée, et donc à plus grande vitesse, ont nécessité l'utilisation d'un échantillon particulier pour chaque mesure. Il convient en effet de ne jamais dépasser un avancement de l'ordre de 40 % car, au-delà, l'accumulation à la surface des cendres contenues dans le graphite, serait de nature à perturber le phénomène étudié. Pour ce faire, chaque échantillon est traité par une solution de concentration régulièrement croissante.

Au cours d'une série d'essais relatifs au même catalyseur, on assiste quelquefois à une élévation considérable de la réactivité, si bien que la combustion ne peut plus être suivie, à la même température, avec la même sensibilité analytique. L'adaptation d'une nouvelle sensibilité à chaque nouvelle dose de catalyseur en vue de maintenir la même température serait particulièrement longue et laborieuse. Il est beaucoup plus commode de garder la même sensibilité en abaissant la température de façon que la vitesse de combustion conserve le même ordre de grandeur. Mais la comparaison des résultats exige alors l'extrapolation de la vitesse mesurée à une température déterminée, choisie comme température de référence. Cette extrapolation, qui suppose la connaissance du coefficient thermique de la réaction, n'introduit pas

.../...

d'erreur trop importante ; c'est là un point qui a été vérifié en faisant une nouvelle mesure à la température de référence, avec la sensibilité convenable. L'erreur s'est chaque fois révélée être inférieure à 10 %.

3 - Expression des résultats.

Il ne suffit pas, pour caractériser une combustion catalysée, d'indiquer la quantité de produit actif ou son titre dans le graphite. Il est clair que, pour une même fraction de surface recouverte, deux échantillons ne donneront pas, en général, la même vitesse si les quantités absolues de catalyseur sont différentes. D'autre part, à quantités de catalyseur égales, deux échantillons brûleront différemment si l'un des deux se trouve dans le domaine de saturation. Il convient donc de préciser simultanément le titre en catalyseur ou le degré de recouvrement de la surface et la quantité globale utilisée. Cependant, dans le domaine de concentration assez faible pour que l'effet de saturation ne commence à se manifester, et surtout pour les degrés de recouvrement très faibles (inférieurs à 1 ou 2 %), la masse globale de catalyseur est une donnée suffisante, à condition que la réaction catalysée soit seule à se produire, ce qui est toujours le cas dans ce travail.

Le degré de recouvrement de la surface en catalyseur est défini ici comme étant le rapport entre le nombre d'atomes de métal présents à la surface du graphite (c'est-à-dire introduits) et le nombre d'atomes de carbone superficiels.

Sa connaissance suppose celle de la surface de graphite, déterminée expérimentalement au laboratoire par la méthode B.E.T. De cette surface, on déduit le nombre d'atomes de carbone superficiels en prenant comme surface moyenne d'un tel atome $3,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Les quantités absolues de catalyseur sont exprimées en atome-gramme du métal envisagé, de façon qu'une même donnée numérique se rapporte toujours au même nombre d'atomes métalliques.

L'unité qui convient le mieux à l'expression du titre est la partie par million : ppm, les masses de graphite et de produit étant chacune exprimée en atome-gramme.

.../...

4 - Résultats.

A - Activité du baryum.

Le tableau suivant résume les vitesses de combustion à 511°C observées pour des teneurs croissantes en baryum déposé sous forme de nitrate sur du graphite Péchiney 20-30.

Quantité de Ba en 10^{-7} Ba	Titre en ppm	Degré de rec ^t en %	V_C en 10^{-5} C/h
1,53	1,8	0,4	2,49
5,91	7,1	1,6	8,70
9,70	11,7	2,6	13,1
14,4	17,3	3,8	20,0
42,5	51,0	11	56,1
92,4	111	24	135
150	180	40	205
182	218	48	221

Les diagrammes n^{os} 3 et 3 bis représentent ces résultats et montrent la proportionnalité de l'activité du baryum à la quantité qui en est mise en jeu, jusqu'à un degré de recouvrement de l'ordre de 40 % où l'effet de saturation commence à se manifester.

Le rapport CO/CO_2 est ici 0,25 et l'énergie d'activation 40 ± 3 kcal/mole.

B - Activité du sodium.

Le sodium est introduit sous forme d'acétate et dans cette série d'expériences chaque mesure a été faite sur un échantillon différent de graphite Péchiney 20-30 de masse moyenne 550 mg. La dose la plus faible, correspondant au titre de 10 ppm, n'est pas suffisante pour permettre d'effectuer la combustion à une température telle que la réaction propre ne se produise pas. Les deux premières valeurs du tableau ci-dessous sont donc données, compte tenu de la vitesse de combustion propre de l'échantillon à cette température de 554 °C. Cette correction est préjudiciable à la précision de la mesure et empêche de connaître avec assurance la forme de la courbe dans le domaine des très faibles teneurs. Au-delà de 20 ppm environ, la catalyse est assez importante pour que cet inconvénient disparaisse tout à fait.

L'énergie d'activation de la combustion est 37 ± 3 kcal/mole.

Les résultats sont les suivants : (voir fig.4)

Quantité de Na en 10^{-7} Na	Titre en ppm	Degré de rec ^t en %	V_{C-3} en 10^{-3} C/h
4,6	10,0	1,4	0,258
11,2	24,4	3,5	1,01
13,4	29,1	4,2	1,21
43,8	95	13,7	5,62
82,5	179	26,0	9,90
201	437	63,0	20,6

La dernière mesure effectuée fournit un point qui s'écarte nettement de la droite et qui traduit l'apparition de l'effet de saturation à la surface du graphite ; le degré de recouvrement est alors de 63 % et le titre en sodium de 0,04 %.

C - Activité du manganèse.

Il a aussi été introduit sous forme de nitrate sur un échantillon de graphite Péchiney 20-30 ASTM, de masse 1 g. Son activité est remarquable puisqu'une dose de 5 ppm suffit à abaisser la température de combustion commençante de 100° environ. Plusieurs déterminations d'énergie d'activation ont donné la valeur de 40 ± 3 kcal/mole. La température de référence choisie, 437°5, est celle à laquelle a brûlé l'échantillon contenant la dose la plus faible. Les résultats sont les suivants :

Quantité de Mn en 10^{-7} Mn	Titre en ppm	Degré de rec ^t en %	V_{C-4} en 10^{-4} C/h
4,28	4,9	0,71	0,44
10,2	11,7	1,7	1,51
17,2	19,7	2,9	10,5
23,8	27,2	3,9	32,1
30,6	35,1	5,1	83,8
39,6	45,3	6,6	148
46,1	53,8	7,7	180
52,0	59,8	8,7	199
60,9	69,8	10	227
69,6	79,8	12	238

.../...

Ces valeurs portées sur le diagramme n° 5, mettent nettement en évidence la croissance très rapide de l'activité en fonction de la teneur en manganèse. Après une croissance assez lente au début, cette augmentation devient pratiquement exponentielle. Cela apparaît concrètement au cours des mesures, puisque l'addition d'une quantité de catalyseur approximativement égale à celle qui se trouve déjà dans l'échantillon, impose un abaissement de température de l'ordre de 20° , si l'on veut maintenir la vitesse sensiblement constante. Nous trouvons donc ici un effet analogue à celui observé par HARKER, mais dans le cas du manganèse et non dans celui du sodium.

D - Activité du plomb.

Introduit sous forme d'acétate, d'abord sur du Péchiney 20-30, puis sur du GNEC 1, c'est cet élément qui a donné lieu aux mesures les plus nombreuses. Nous avons déjà décrit, dans le chapitre précédent, les deux régimes catalytiques auxquels il donne naissance suivant le domaine de température envisagé. C'est au régime d'activité catalytique la plus faible, c'est-à-dire à basse température, que se rapportent la plupart des mesures. Cela tient au fait que les manipulations sont beaucoup moins commodes et les résultats quantitatifs moins sûrs à haute température, puisque l'établissement du régime stationnaire ne se fait qu'après combustion d'une importante quantité de graphite, dépassant 40 % de la masse initiale. Quelques valeurs relatives à ce régime ont cependant été données dans le chapitre précédent.

L'activité du plomb, même à basse température, est particulièrement frappante. Dans la première expérience, la dose incorporée qui était de 5 ppm, a provoqué un abaissement de température commençante supérieur à 130°C ; l'introduction d'une quantité environ 5 fois plus grande a entraîné une multiplication de l'activité par un facteur supérieur à 40.

Devant l'importance de ce phénomène et pour éliminer toute cause d'erreur, plusieurs déterminations ont été faites sur des échantillons différents, avec chaque fois une solution nouvellement préparée d'acétate de plomb. L'activité du catalyseur présentant les mêmes caractéristiques aux erreurs expérimentales près, une série de mesures a été effectuée sur un échantillon unique, porteur de doses régulièrement croissantes de plomb.

Comme il a déjà été indiqué, chaque mesure comporte

.../...

la détermination du coefficient thermique de la réaction. Sa valeur moyenne est de 35 kcal/mole, avec un écart maximum de 3 unités de part et d'autre. Cette valeur a été adoptée pour extrapoler les résultats jusqu'à la température de référence de 397°C (la température la plus basse qui ait été utilisée a été de 280°C). Les résultats sont indiqués ci-après :

Quantité de Pb en 10^{-7} Pb	Titre en ppm	Degré de rect en %	V_C en 10^{-4} C/h
5,73	6,9	0,8	0,730
13,4	16,4	2,0	5,24
27,4	34,2	4,3	21,9
37,0	46,5	5,8	35,6
47,0	59,5	7,4	49,0
56,8	72,7	9,1	50,9
66,7	85,9	10,8	72,7
77,2	100	12,5	85
92,0	120	15,0	94
102	133	16,7	100
112	148	18,5	108

Le diagramme n° 6 concrétise ces résultats et montre nettement la forme en S de cette courbe, la non-linéarité se situant d'ailleurs dans la région des faibles teneurs. Il convient de remarquer que la zone d'inflexion est très étendue et ce n'est que progressivement que l'allure s'incurve quand la saturation commence à se manifester.

Il se trouve que, dans cette série d'expériences, la quantité la plus faible de plomb et qui correspondait à un degré de recouvrement inférieur à 1 % était déjà trop forte.

Pour provoquer un abaissement de température inférieur, des solutions d'acétate ont été préparées par double dilution, afin d'avoir toujours à peser une masse assez importante d'acétate. Il a ainsi été possible de n'introduire que 1 ppm de plomb. Cette dose ne constitue aucunement un seuil d'activité mais la méthode qui consisterait à diluer davantage la solution traitante nous semble peu sûre en raison d'effets perturbateurs qui ne seraient peut-être plus négligeables tels que, par exemple, l'adsorption du produit sur la paroi du récipient.

De la sorte, il a été possible de brûler l'échantillon à la température plus élevée de 487°C. La même énergie d'activation de 35 kcal/mole a été utilisée ici aussi ; les

résultats sont les suivants :

Quantité de Pb en 10^{-7} Pb	Titre en ppm	Degré de rect en %	V_C en 10^{-5} C/h
1,35	1,60	0,2	2,20
3,15	3,73	4,7	11,1
4,38	5,20	6,5	27,2
6,64	7,86	9,8	60,0
8,21	9,74	10	96,2

et sont représentés sur le diagramme n° 6 bis. Toutes les doses de plomb sont ici très faibles et la forme de la courbe qui en résulte est particulièrement nette.

Une nouvelle série de mesures a été effectuée sur le graphite GNEC 1. Pour des raisons qui seront exposées par la suite, chaque dose de plomb a été introduite sur un échantillon différent de ce graphite, de masse 540 mg. Les résultats, ramenés à 400°C, ont permis de tracer le diagramme n° 7 et sont rassemblés ci-dessous :

Quantité de Pb en 10^{-7} Pb	Titre en ppm	Degré de rect en %	V_C en 10^{-5} C/h
3,62	8,4	0,80	0,15
5,95	13,8	1,3	0,52
9,95	23,1	2,2	4,40
13,0	30,2	2,3	7,29
20,0	46,4	3,5	13,4
34,5	80,0	6,0	14,5
62,5	145	14	16,7
109	253	24	19,8

Le degré de recouvrement a été calculé à partir de la surface de l'échantillon déterminée au laboratoire par R. SAUVAGEOT en application de la méthode B.E.T. (la surface spécifique de ce graphite passe de $1,53 \text{ m}^2/\text{g}$ à $5,56 \text{ m}^2/\text{g}$ après combustion de 22 % de la masse).

Le plomb et le manganèse donnent donc lieu au même phénomène d'un très grand écart, par excès, à la proportionnalité entre l'activité et la dose de catalyseur. Le sens physique d'un pareil écart est clair, c'est celui d'un effet "coopératif" des atomes du catalyseur puisque l'activité

.../...

spécifique, c'est-à-dire rapportée au nombre d'atomes présents croît avec la quantité globale. Toutefois avant de se prononcer sur l'existence réelle de cet effet, il convient d'examiner de façon critique, d'abord la valeur des résultats expérimentaux, ensuite la possibilité que des facteurs étrangers à l'acte catalytique proprement dit puissent jouer et lui ôtent ainsi le grand intérêt théorique qu'il présenterait.

5 - L'effet coopératif existe-t-il ?

La première opération réalisée au cours d'une mesure est l'introduction du catalyseur. A ce sujet, nous avons déjà signalé que la valeur indiquée pour sa teneur est obligatoirement une limite supérieure de la quantité réellement introduite. Il y a donc là, possibilité d'une erreur systématique qui tendrait à attribuer au catalyseur une activité inférieure à celle qu'il a en fait. Mais cette erreur ne peut provenir que des quantités de sel "perdues" au cours du traitement par dépôt sur la paroi des récipients qui contiennent, soit la solution, soit le graphite à traiter. On ne peut sans invraisemblance la juger supérieure à quelques % et, de ce fait, elle est incapable, à elle seule, d'expliquer l'écart énorme à la proportionnalité. De plus, elle affecterait également toutes les déterminations et ne pourrait en aucune façon perturber l'allure globale de la courbe (1).

Du point de vue expérimental, les opérations suivantes sont celles déjà décrites et les mêmes remarques s'y appliquent, quant aux conséquences des erreurs qui en résultent.

A partir de la vitesse déterminée expérimentalement, une extrapolation a été nécessaire pour permettre la comparaison des activités à une même température. Or cette extrapolation ne peut se faire qu'à partir d'une valeur préalablement déterminée de l'énergie d'activation. L'erreur inévitable qui l'accompagne est ici aggravée du fait qu'elle se répercute, non directement sur la vitesse, mais sur son logarithme.

C'est pourquoi, après chaque série d'expériences, et comme cela a déjà été signalé, un changement de sensibilité des analyseurs a permis de brûler à plus haute température le dernier échantillon traité. Il a ainsi été vérifié que

(1) Il n'y a d'ailleurs aucun doute qu'un tel effet se produise, mais son importance est véritablement minime.

l'erreur causée par l'extrapolation était, chaque fois, inférieure à 10 %. La faiblesse de cette erreur est même remarquable et elle tient, sans aucun doute, à la connaissance assez précise de l'énergie d'activation résultant d'un grand nombre de déterminations faites sur le manganèse et surtout le plomb.

Il aurait pu se faire que l'extrapolation provoque une erreur de nature à expliquer la forme en S de la courbe. En effet, au fur et à mesure que la teneur en catalyseur augmente, la température à laquelle la combustion s'effectue diminue fortement et son écart avec la température de référence s'accroît d'autant. Si la valeur de l'énergie d'activation utilisée pour l'extrapolation de la vitesse est fautive par excès, l'erreur qui en résulte sur l'activité du catalyseur s'accroît en même temps que la dose de catalyseur, ce qui expliquerait la présence d'une inflexion de la courbe. Mais le calcul permet de déterminer la valeur que l'énergie d'activation de la combustion devrait prendre pour que les abaissements de température observés soient en accord avec une action du catalyseur proportionnelle à sa teneur. On connaît en effet la vitesse de combustion du graphite porteur de la dose la plus faible à la température de référence ; en admettant la proportionnalité, on peut calculer la vitesse relative à une autre dose à cette même température. La comparaison de cette dernière valeur à la vitesse effectivement mesurée à une température plus basse fournit l'énergie d'activation recherchée. Ce calcul a été fait et a donné 9 kcal/mole. En dépit de l'imprécision sur ce facteur, aucun doute ne peut subsister.

En définitive il est clair que ni la méthode expérimentale, ni le procédé de calcul ne peuvent être la cause de l'effet observé.

S'il en était besoin, on pourrait encore faire valoir que la même méthode expérimentale et le même type de calcul ont donné une relation linéaire dans le cas du baryum et du sodium.

Restent maintenant à examiner les différents effets, étrangers à l'acte chimique proprement dit, et qui pourraient avoir lieu à la surface du graphite.

Ecartons d'abord la non-homogénéité de la répartition et le fait, en particulier, qu'une certaine fraction de la surface échappe à la pénétration de la solution. C'est le contraire qui se produirait, la saturation étant plus vite atteinte.

Une autre hypothèse qui consisterait à supposer une accumulation progressive des impuretés contenues à l'intérieur du graphite et qui ajouteraient leur effet à celui du catalyseur étudié est tout aussi peu probable car HEUCHAMPS a montré qu'un tel effet ne se manifeste qu'à des degrés d'avancement élevés. Dans nos expériences, la combustion n'a jamais dépassé 20 % d'avancement.

Il se pourrait néanmoins que la combustion découvre à la surface des centres particulièrement réactifs sur lesquels l'action du catalyseur serait plus sensible. L'apparition de ces centres devrait toutefois se produire aussi dans le cas de la combustion propre et rien de tel n'a été observé.

Quoi qu'il en soit, pour écarter de façon sûre l'ensemble de ces suppositions qui reviennent à invoquer une modification des propriétés de la surface, favorisée par le déroulement de la combustion, une nouvelle série de mesures a été entreprise sur du graphite GNEC 1, un échantillon particulier étant utilisé pour chaque mesure. Dans ces conditions, la surface soumise à l'action du catalyseur est chaque fois la même. Les résultats en ont été donnés ci-dessus.

Comme on s'y attendait, la forme de la courbe a conservé toute sa netteté (voir figure 7). Il est remarquable que, vu le grand nombre d'essais effectués et les irréproductibilités habituelles en ce domaine, aucune exception n'ait jamais été observée.

Aucun autre facteur ne semble pouvoir être invoqué, ce qui nous permet de répondre affirmativement à la question posée.

Cette affirmation signifie que l'effet coopératif est une propriété de l'acte catalytique lui-même et qu'ainsi sa connaissance doit permettre d'éclairer le mécanisme de la catalyse.

Or, des effets du même type, à savoir l'existence d'un maximum dans l'activité spécifique d'un catalyseur, ont été observés et étudiés par les chercheurs de l'école de N.I. KOBOZEV qui a édifié pour en rendre compte une théorie particulièrement simple et intéressante.

6 - Théorie des ensembles actifs de KOBOZEV. (15)

Cette théorie a commencé à se constituer en

.../...

1938-1939, parallèlement à la poursuite de nombreuses études de réactions catalytiques effectuées sur des supports variés tels que : noir de carbone, gel de silice ou d'alumine, métaux, sels, amiante, etc... Ses bases expérimentales, d'abord surtout d'ordre cinétique, se sont récemment élargies grâce à des mesures magnétiques.

La conception de KOBOZEV revient à considérer la surface du corps solide cristallisé comme une mosaïque de petits domaines délimités par des barrières géométriques et énergétiques. Les particules de catalyseur, déposées sur cette surface par un procédé quelconque, se répartissent au hasard à l'intérieur de ces cellules où elles peuvent librement migrer sans pouvoir les quitter. Les n atomes ou molécules contenus dans une même cellule composent, dans le langage de cette théorie, un "ensemble" à n particules. A chaque degré de recouvrement de la surface correspond un ensemble de probabilité maximum qui contient un nombre de plus en plus grand de particules au fur et à mesure qu'augmente la quantité globale de catalyseur. KOBOZEV admet la répartition de POISSON, c'est-à-dire qu'en appelant W_n la probabilité de formation d'un ensemble de n particules, il pose :

$$W_n = \frac{1}{n!} p^n r^n e^{-pr}$$

où r est le degré de recouvrement de la surface et p l'aire de la cellule de migration exprimée en unités atomiques ou moléculaires de la substance dispersée.

La répartition de POISSON est, de fait, celle qui répond le mieux au problème statistique envisagé puisqu'il s'agit ici d'un très grand nombre d'épreuves, la probabilité de succès de chacune d'elles étant très faible. On doit en effet considérer comme "épreuve" le dépôt d'une particule dans une cellule et le nombre de ces épreuves est égal à celui des molécules introduites ; et comme "succès" la constitution d'un ensemble de n particules. Le paramètre m de la formule de POISSON :

$$W_n = \frac{1}{n!} m^n e^{-m}$$

qui est le produit du nombre d'épreuves par la probabilité de succès de chacune d'elles est bien égal ici au produit du degré de recouvrement par l'aire de la cellule exprimée en unités moléculaires. (Voir note en fin de chapitre)

Si A désigne l'aire de cette même cellule en cm^2 et c le nombre d'atomes ou de molécules de catalyseur déposés

sur 1 cm^2 de surface, on passe de p à A au moyen de la relation :

$$A c = p r$$

puisque le produit de chaque membre représente le nombre moyen de particules contenues dans une cellule. Comme on ne calcule qu'un ordre de grandeur, il est plus simple de prendre approximativement 10^{-15} cm^2 comme unité moléculaire de surface.

KOBOZEV suppose alors que l'acte catalytique ne peut être assuré que par les ensembles contenant un nombre déterminé de particules, quelquefois même un seul, et qu'il dénomme les ensembles actifs. Il peut se produire quelquefois que plusieurs types d'ensembles conviennent, ce qui est la cause de propriétés singulières de l'activité catalytique.

Dans ces conditions, lorsque le degré de recouvrement augmente, la probabilité de formation de l'ensemble actif augmente d'abord, passe par un maximum, puis diminue conformément à la loi de POISSON. Il en résulte que l'activité spécifique, proportionnelle au nombre d'ensembles actifs présents sur la surface, suit la même variation. Notons toutefois que l'existence de ce maximum est subordonnée à la présence de plusieurs particules dans l'ensemble actif. Si ce dernier était constitué d'une seule molécule, sa probabilité de formation et l'activité spécifique iraient constamment en décroissant. De plus, rien évidemment ne s'oppose à l'existence de plusieurs maxima si l'acte catalytique peut être accompli par plus d'un type d'ensembles. Différents chercheurs de l'école de KOBZEV ont établi effectivement de telles courbes d'activité spécifique dont l'allure, tout à fait remarquable, est un atout important en faveur de cette théorie. Le maximum d'activité présente d'autre part une forme plus ou moins aiguë suivant que les ensembles actifs sont ceux contenant un nombre déterminé de particules ou ceux qui en contiennent un nombre égal ou supérieur à une certaine valeur.

L'intérêt de ces considérations n'est pas uniquement qualitatif. Il est en effet possible de calculer l'aire p à partir de deux points de la courbe "activité spécifique vs degré de recouvrement" et de la valeur de ce dernier au maximum d'activité, au moyen de la relation :

$$p = \frac{\log \frac{a_1}{a_2}}{r_{\max} \log \frac{r_1}{r_2} - \frac{r_1 - r_2}{2,3}}$$

.../...

a_1 et a_2 étant les deux activités spécifiques correspondant aux degrés de recouvrement r_1 et r_2 .

Cette formule, indiquée par KOBOZEV, peut aisément se retrouver à partir de la répartition de POISSON. Appelons en effet A_1 et A_2 les activités globales correspondant à deux degrés de recouvrement successifs r_1 et r_2 , c'est-à-dire les vitesses de combustions assurées par ces deux doses de catalyseur. Chacune de ces activités est proportionnelle au nombre d'ensembles actifs W_{n1} et W_{n2} .

$$A_1 = k W_{n1} \quad \text{et} \quad A_2 = k W_{n2}$$

Les activités spécifiques a_1 et a_2 , rapports de l'activité globale au nombre de particules de catalyseur sont :

$$a_1 = \frac{A_1}{r_1 S} = \frac{k W_{n1}}{r_1 S}$$

et

$$a_2 = \frac{A_2}{r_2 S} = \frac{k W_{n2}}{r_2 S}$$

d'où :

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{r_2}{r_1} \frac{W_{n1}}{W_{n2}} = \frac{r_1^{n-1}}{r_2^{n-1}} e^{-p(r_1 - r_2)}$$

Or, il est possible de calculer le degré de recouvrement au maximum d'activité en fonction des paramètres de la loi de POISSON. On doit en effet avoir :

$$\frac{da}{dr} = 0$$

$$\text{soit : } \frac{d}{dr} \left(\frac{W_n}{r} \right) = 0 \quad \text{d'où : } n - 1 = p r_{\max}$$

Compte tenu de l'équation précédente, cette relation conduit, en prenant les logarithmes décimaux des deux membres à :

$$p = \frac{\log \frac{a_1}{a_2}}{r_{\max} \log \frac{r_1}{r_2} - \frac{r_1 - r_2}{2,3}}$$

.../...

Connaissant p , le nombre de particules de l'ensemble actif devient à son tour accessible par la relation précédemment établie :

$$n = 1 + p r_{\max}.$$

7 - Application de la théorie des ensembles actifs.

Notons d'abord que l'existence d'un maximum dans le diagramme de l'activité spécifique d'un catalyseur réparti à la surface d'un support, en fonction de sa concentration sur cette surface, semble être un phénomène assez fréquent. En dehors des travaux de l'école de KOBOZEV, il convient de citer l'observation de J. MOOI et P.V. SELWOOD (21) qui rapportent un tel fait dans le cas de la décomposition de l'eau oxygénée catalysée par de l'oxyde de manganèse réparti sur une surface d'alumine. A propos de ce même catalyseur, les auteurs ont montré, qu'aux grandes dilutions, les cations Mn sont trivalents tandis qu'aux fortes concentrations, ils deviennent tétravalents.

Ce phénomène remarquable a cependant donné lieu à très peu d'interprétations et la théorie de KOBOZEV est la seule qui, sans être à l'abri de critiques, offre du moins l'avantage de susciter certaines expériences et de se prêter à des vérifications expérimentales.

Dans le cas actuel de la combustion catalytique du graphite, l'idée de base de cette théorie apparaît naturelle à la lumière des conclusions du chapitre précédent. Si l'on admet en effet, que les atomes de métal exigent, pour être actifs, d'entrer dans la constitution d'une molécule d'oxyde, la formation de cette molécule n'est possible, dans le cas où elle comporte plusieurs atomes de métal, que si ces atomes sont suffisamment voisins pour réagir avec l'oxygène. Les conditions d'incorporation du catalyseur sont telles que son dépôt sous forme extrêmement divisée est très vraisemblable et il est alors logique d'admettre que la probabilité pour que des atomes en nombre déterminé soient "en contact", augmente rapidement avec la quantité de catalyseur.

Une expérience cruciale serait de nature à trancher en faveur de cette hypothèse ou à son détriment s'il était possible de déposer les atomes de catalyseur de façon groupée. Il faudrait, dans ce but, utiliser un produit qui contiendrait plusieurs atomes de métal par molécule. L'allure de la

.../...

courbe serait alors profondément modifiée et le maximum pourrait peut-être même disparaître.

Une telle vérification a été effectuée par KOBOZEV et N.A. RESHETOVSKAYA (25) dans le cas de l'hydrogénation de l'acide maléique par du platine déposé sur un noir de carbone. Le maximum d'activité disparaît quand le métal est introduit à partir d'une molécule organique contenant 2 atomes de platine.

Dans notre cas cette façon de procéder est inutilisable puisque les molécules s'ionisent en solution aqueuse, provoquant la séparation des cations et leur dépôt indépendant.

Faute de pouvoir effectuer cette expérience déterminante, il est évidemment très intéressant d'examiner les résultats numériques que peut fournir l'application des formules de KOBOZEV. Parmi eux, celui qui mérite le plus de considération est le paramètre p qui exprime l'aire des domaines élémentaires en unités atomiques ou moléculaires. Dans la mesure où il constitue une propriété de la surface de graphite, son ordre de grandeur doit rester le même dans les cas de la catalyse par le plomb ou le manganèse. Il est possible aussi de comparer cette aire, exprimée en cm^2 , à celle que des études de diffraction de rayons X ont permis d'attribuer aux cristallites élémentaires dont l'assemblage par un liant plus ou moins amorphe, constitue les graphites du type "Acheson".

La valeur de n , nombre de particules constitutives de l'ensemble actif, nous semble moins intéressante pour deux raisons. D'une part, en raison des erreurs expérimentales et du peu de précision dans la définition du degré de recouvrement de la surface, l'indétermination sur ce paramètre risque d'atteindre plusieurs unités, enlevant tout sens particulier à sa comparaison avec l'une des valences possibles du métal. D'autre part, il est tout à fait vraisemblable que, si un ensemble est capable d'assurer l'acte catalytique, un ensemble plus riche le sera aussi, la condition d'une valeur critique ne semblant avoir de sens que lorsqu'elle est imposée par des facteurs structuraux.

Le calcul se fait à partir des diagrammes donnant l'activité spécifique en fonction du degré de recouvrement ou de la quantité de catalyseur. L'activité spécifique est ici le rapport de la vitesse de combustion à la quantité de catalyseur.

Les résultats présentés dans les tableaux précédents

permettent d'établir cette variation.

a) combustion au manganèse (sur 1g de Péchiney 20-30,
à 437°C)

Quantité de Mn en 10^{-7} Mn	Degré de rec ^t en %	V _C en 10^{-4} C/h	Vitesse spécifique V/Mn
4,28	0,71	0,44	103
10,2	1,7	1,51	148
17,2	2,9	10,5	610
23,8	4,0	32,1	1345
30,6	5,1	83,8	2740
39,6	6,6	148	3740
46,1	7,7	180	3900
52,0	8,7	199	3820
60,9	10	227	3730
69,6	12	238	3415

Ces résultats sont reportés sur la figure n° 8.

b) combustion au plomb (sur 1 g de Péchiney 20-30
à 397°C)

Quantité de Pb en 10^{-7} Pb	Degré de rec ^t en %	V _C en 10^{-4} C/h	Vitesse spécifique V/Pb
5,73	0,86	0,730	128
13,4	2,0	5,24	391
27,4	4,3	21,9	800
37,0	5,8	35,6	960
47,0	7,4	49,0	1040
56,8	9,1	50,9	1080
66,7	11	72,7	1090
77,2	12	85	1100
92,0	15	94	1020
102	17	100	980
112	18	108	965

(voir la figure n° 9)

.../...

c) combustion au plomb (sur 540 mg de GNEC 1, à 400°C)

Quantité de Pb en 10^{-7} Pb	Degré de rec ^t en %	V _C en 10^{-5} C/h	Vitesse spécifique V/Pb
3,62	0,8	0,15	4,14
5,95	1,3	0,52	8,78
9,95	2,2	4,40	44,2
13,0	2,3	7,29	56,1
20,0	3,5	13,4	67,0
34,5	6,0	14,5	42,0
62,5	14	16,7	26,7
109	24	19,8	18,2

(voir la figure n° 10)

Les diagrammes relatifs au manganèse, au plomb sur Péchiney et au plomb sur GNEC 1, présentent un maximum d'activité pour des degrés de recouvrement de la surface qui sont respectivement :

$7,7 \cdot 10^{-2}$ $12,5 \cdot 10^{-2}$ et $5,5 \cdot 10^{-2}$
et permettent de calculer l'aire du domaine de migration correspondant qui prend successivement les valeurs :

88 50 91 unités atomiques
soit approximativement :

$8,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ et $9,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$

On en déduit pour ces cellules de migration une dimension linéaire de 30 Å.

A titre indicatif simplement, nous donnons les valeurs trouvées pour n, nombre de constituants de l'ensemble : 7 pour le manganèse, 7 et 6 successivement pour les deux essais au plomb.

Les dimensions de cristallites élémentaires ont été déterminées, en particulier, par J. MAIRE et J. MERING (20). Ces auteurs indiquent les dimensions linéaires suivant les plans de base et suivant l'axe perpendiculaire des cristallites de carbones de mieux en mieux graphités. Suivant les plans de base, ces dimensions vont de 80 à 600 Å et suivant la direction perpendiculaire de 60 à 200 Å.

Les valeurs obtenues précédemment soutiennent

.../...

d'autant mieux la comparaison avec ces tailles de cristallites que la formule qui permet de les calculer suppose que tous les domaines ont la même dimension, alors qu'en réalité il doit exister une distribution des aires des cristallites qu'il est difficile de préciser et qui, de toute façon, serait peu exploitable mathématiquement.

Il est naturel, d'après ces résultats, de chercher à identifier les cristallites élémentaires dont l'assemblage constitue chaque grain de l'échantillon de graphite avec les cellules de migration des particules de catalyseur. Cette hypothèse permet alors de prévoir, dans le cas d'un carbone très mal graphité, c'est-à-dire dont les cristallites à structure graphitique sont très petits, une activité plus faible de la part d'un catalyseur qui présente l'effet coopératif, alors que cette activité doit rester inchangée pour un catalyseur dont l'action est proportionnelle à la teneur. La probabilité de formation d'un ensemble est en effet, dans ce cas, plus faible pour une quantité équivalente de produit actif, ce qui doit amener un déplacement du maximum d'activité vers un degré de recouvrement plus grand.

Dans le but de vérifier cette prévision, nous avons choisi comme carbone un échantillon de "sphéron 6". Ce noir de carbone présente une surface spécifique voisine de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ et brûle, à la température de 498°C , avec la vitesse de $2,49 \cdot 10^{-4} \text{ C/g.h.}$ Le rapport CO/CO_2 et l'énergie d'activation ont respectivement les valeurs de 0,65 et 53 kcal/mole , comparables à celles que l'on observe pour les graphites purs. Cependant, compte tenu de la surface spécifique beaucoup plus grande, le "sphéron 6" présente une vitesse spécifique 4 fois plus faible que celle du graphite Péchiney 20-30 par exemple. On peut logiquement admettre que cette réactivité plus faible provient d'un rapport plus petit entre la surface prismatique et celle des plans de base.

L'introduction d'une dose d'acétate de sodium de $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ Na}$ fait brûler un échantillon de 670 mg de ce carbone à raison de $2,96 \cdot 10^{-4} \text{ C/h}$ à la température de 357°C . L'énergie d'activation est de 30 kcal/mole et le rapport CO/CO_2 s'abaisse à 0,04. Ces valeurs sont plus faibles que dans le cas du graphite où elles étaient respectivement de 37 kcal/mole et de 0,1.

Une dose équivalente de sodium déposée sur du graphite Péchiney 20-30 provoque une vitesse de combustion qui est sensiblement la moitié de la précédente. Ce simple fait montre qu'il n'y a pas de lien entre l'activité d'un catalyseur et

.../...

le rapport de la surface prismatique à la surface des plans de base.

Les résultats sont nettement différents avec le plomb. Le tableau suivant résume les valeurs mesurées en opérant avec un échantillon de 490 mg sur lequel ont été déposées des doses progressivement croissantes d'acétate de plomb. Les vitesses ont été ramenées à 448 °C en utilisant l'énergie d'activation qui est ici de 32 kcal/mole. ($CO/CO_2 = 0,04$)

Quantité de Pb en 10^{-6} Pb	Titre en %	Degré de rec ^t	Vitesse en 10^{-4} C/h	Vitesse spécifique V/Pb
1,03	0,0026	$6 \cdot 10^{-4}$	3,06	297
2,40	0,0061	$1,4 \cdot 10^{-3}$	7,30	304
5,07	0,013	$3,0 \cdot 10^{-3}$	35,1	692
12,5	0,032	$7,5 \cdot 10^{-3}$	131	1050
42,0	0,11	$2,5 \cdot 10^{-2}$	526	1250
210	0,54	$1,3 \cdot 10^{-1}$	5400	2570
380	0,97	$2,3 \cdot 10^{-1}$	8540	2250

La figure n° 9 bis montre la variation de l'activité spécifique en fonction de la quantité de plomb introduite.

En considérant par exemple la quantité de $27 \cdot 10^{-7}$ Pb qui avait provoqué une vitesse de $21,9 \cdot 10^{-4}$ C/h à 397 °C dans le cas du graphite Péchiney 20-30, soit $136 \cdot 10^{-4}$ C/h à 448 °C, on constate que cette même teneur ne donne plus, dans le cas actuel du sphéron 6, qu'une vitesse 17 fois plus faible.

L'effet attendu s'observe donc avec netteté. D'autre part, le maximum d'activité spécifique a lieu ici pour un degré de recouvrement de 17 %, plus grand que pour le graphite, et le calcul de l'aire de la cellule de migration conduit à :

$$p = 8 \quad \text{unités moléculaires}$$

valeur nettement inférieure à celle trouvée pour les deux échantillons de graphite. En accord avec cette surface, la cellule présente une dimension linéaire de 9 Å.

Or, A.E. AUSTIN (20) a déterminé par diffraction des rayons X les dimensions des cristallites de différents échantillons de noir de carbone. Dans le cas du sphéron 6 il donne comme valeurs de deux dimensions linéaires suivant les plans de base : 20 et 16 Å, et comme dimension suivant l'axe

perpendiculaire $11,7 \text{ \AA}$. L'accord est donc encore meilleur que dans le cas du graphite.

Note sur la formule de KOBOZEV.

Dans l'article dont nous donnons la référence bibliographique, KOBOZEV indique simplement la formule exprimant la probabilité de formation d'un ensemble à n particules. Or, il convient à son sujet de souligner un point qui apparaît au cours de sa démonstration.

Reprenons le modèle de la surface décomposée en petites cellules de dimensions semblables et également accessibles à la solution. Envisageant particulièrement l'une d'elles, nous considérons comme succès le dépôt d'une molécule sur cette cellule, le nombre d'essais étant égal au nombre global des molécules déposées sur l'ensemble de la surface. La probabilité de succès à chaque épreuve est s/S , s désignant la surface des domaines et S celle de l'échantillon. Cette probabilité est très faible et le nombre d'essais est très grand, ce qui constitue les conditions requises pour l'application de la formule de POISSON.

Cette loi s'énonce simplement de la façon suivante :

Si b est la probabilité (faible) de succès au cours d'un essai, la probabilité B que n succès se produisent au cours d'un nombre élevé N d'essais est :

$$B = \frac{(b N)^n}{n !} e^{-b N}$$

Cette formule devient ici, avec les notations précédentes :

$$W_n = \frac{\left(\frac{s}{S} N\right)^n}{n !} e^{-\left(\frac{s}{S} N\right)}$$

Or, si r désigne le degré de recouvrement :

$$N = r C$$

en appelant C le nombre d'atomes de carbone superficiels et :

$$S = C a$$

si a est la surface moyenne occupée par l'un d'eux.

.../...

La relation précédente devient :

$$W_n = \frac{\left(\frac{s}{Ca} r C\right)^n}{n!} e^{-\left(\frac{s}{Ca} r C\right)}$$

soit :

$$W_n = \frac{(p r)^n}{n!} e^{-p r}$$

où $p = s/a$ est l'aire de la cellule exprimée en unités moléculaires.

On retrouve donc l'expression de KOBOZEV, W_n désignant la probabilité de formation de l'ensemble à n particules mais sur une cellule particulière. La variation de cette donnée suffit à rendre compte des variations de l'activité spécifique mais il est clair que le nombre d'ensembles présents à la surface du graphite est égal à son produit par le nombre de cellules de la surface. Ce point doit être souligné pour le cas où la comparaison devrait être faite entre deux échantillons de surfaces différentes et porteurs de la même quantité de catalyseur.

*
* *
*

C H A P I T R E V

-:-:-:-

L ' O R D R E D E L A C O M B U S T I O N

-:-:-:-

Parmi les paramètres cinétiques traditionnels, l'ordre est une donnée tout aussi importante que l'énergie d'activation et conduit quelquefois à une interprétation plus simple, de nature à éclairer le mécanisme de la réaction.

A notre connaissance, aucune détermination de l'ordre de la combustion catalysée du graphite n'a jamais été publiée, les seules expériences effectuées dans ce domaine se rapportant à la combustion propre de carbones et de graphites, bien que le caractère propre de ces combustions ait été illustré dans certains cas, étant donné la forte teneur en cendres des échantillons étudiés.

Dans ce laboratoire, L. BONNETAIN (4) a étudié la combustion de différents échantillons de graphite, sous basse pression, et à des températures allant de 500 à 700 °C. Parmi eux, celui qui se rapprochait le plus des graphites utilisés dans le présent travail était de la catégorie "National Carbon" à usage spectroscopique, et ses grains possédaient un diamètre moyen de 130 microns. Ces conditions expérimentales ne fournissent pas de résultat simple puisque l'existence même d'un ordre est sujette à caution. A la même température de 545 °C, BONNETAIN indique un ordre de 0,38 dans le domaine de pression de 12 à 69.10^{-3} mm de mercure et 0,18 seulement entre 1,6 et 12.10^{-3} mm de mercure.

BLYHOLDER et EYRING (3) ont suivi la combustion d'échantillons de graphite particulièrement fins de 600 à 800 °C et à des pressions inférieures à 100.10^{-3} mm de mercure. Les données cinétiques qu'ils en déduisent sont une énergie d'activation de 42 kcal/mole et un ordre de 0,5, mais ils les interprètent en admettant que la réaction est limitée par la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du graphite dès que l'épaisseur de l'échantillon dépasse 0,1 mm. Ces considérations les conduisent à admettre une énergie d'activation réelle de 80 kcal/mole environ et un ordre réel nul.

GULBRANSEN et ANDREW (9) ont aussi utilisé du graphite pour spectroscopie qu'ils ont brûlé à 450 et 500 °C et conclu à une relation du type :

$$V = K P + \text{Constante}$$

.../...

entre la vitesse V et la pression P , dans le domaine de 0,15 à 9,8 cm de mercure.

Mais, en définitive, les auteurs s'accordent à reconnaître que les bases expérimentales ne sont pas suffisamment nombreuses pour permettre une conclusion certaine.

Dans le cadre de ce travail, et avant d'étudier l'influence des variations de la pression d'oxygène sur la vitesse de la combustion catalysée, une série de déterminations ont été effectuées sur le graphite pur.

1 - Combustion du graphite propre.

Le mode opératoire a précédemment été décrit et parmi ses avantages il faut particulièrement souligner la précision de la détermination de la concentration en oxygène. La température de combustion est de 571 °C et la pression peut aller de 40 mm de mercure environ jusqu'à sensiblement la pression atmosphérique. Le graphite utilisé est le GNEC 1.

Le principe de la détermination consiste à mesurer la vitesse stationnaire correspondant à chaque valeur de la pression. Or, l'expérience montre que l'établissement de la vitesse stationnaire n'est pas immédiat. Plus précisément, quand on passe d'une certaine pression d'oxygène à une pression plus faible, on constate qu'à cette nouvelle pression, tout à fait constante, la vitesse de combustion s'abaisse lentement avant de se fixer à une valeur stationnaire. Inversement, si l'on procède par pression croissante, la vitesse augmente après l'établissement de la nouvelle pression et ne se stabilise qu'après un temps équivalent. Pour être net, ce phénomène exige évidemment que la variation de pression soit assez importante (environ 100 mm de mercure).

L'existence de cet effet et sa réversibilité, conduisent à l'hypothèse d'une "mise en équilibre" de la surface à chaque nouvelle pression s'exerçant au-dessus d'elle, et l'idée semble bien s'imposer de l'existence d'un oxyde superficiel dont la concentration à l'état stationnaire, croît avec la pression d'oxygène. Le fait que cet état stationnaire mette un certain temps à s'établir indique de plus que les vitesses d'adsorption de l'oxygène et de sa désorption sous forme d'oxydes CO et CO_2 , doivent avoir des constantes de vitesse comparables.

Un bilan de matière très simple montre la vraisemblance d'une telle interprétation. En effet, le temps que met

la vitesse à atteindre une valeur stationnaire, de l'ordre de 20 minutes, quand la pression d'oxygène varie d'un facteur de 2 au voisinage de 250 mm de mercure, permet l'enregistrement des vitesses d'apparition du CO et du CO₂ pendant cette période de transition. En envisageant par exemple le cas d'une décroissance de la vitesse, il est clair que la quantité excédentaire d'oxydes dégagée pendant cette période, par rapport à celle qui aurait été dégagée si l'état stationnaire s'était immédiatement établi, représente la différence entre les deux concentrations d'oxyde de surface correspondant aux deux pressions successives. Par intégration, il est donc possible de calculer approximativement la quantité d'atomes de carbone mise en jeu, et dans le domaine où cet effet est le plus sensible cette quantité représente au maximum de l'ordre de 20 à 30 % de la surface B.E.T. de l'échantillon. Le temps de "mise en équilibre" de la surface est donc bien inférieur à celui de la disparition d'une monocouche de carbone.

Les résultats indiqués ci-dessous sont relatifs aux états stationnaires et correspondent à la combustion, à 571°C, sous des pressions variant dans un rapport supérieur à 15.

P mm de Hg	log P	$10^{-4} V_{en}$ C/h	log V
736	2,867	16,9	1,228
570	2,756	14,5	1,162
352	2,546	10,8	1,032
191	2,281	7,94	0,900
174	2,240	7,69	0,886
156	2,193	6,68	0,825
100	2,000	5,25	0,720
53,0	1,724	3,80	0,580
42,1	1,624	3,08	0,488

Ces valeurs sont portées dans le diagramme n°11 et déterminent sensiblement une droite. Il apparaît donc que la combustion admet un ordre dans ce domaine de pression et la pente de cette droite en fixe la valeur à 0,57. En tenant compte des erreurs expérimentales, ce résultat est en accord avec les travaux qui indiquent 0,5 comme ordre de la réaction.

Les mesures précédentes se rapportent à la vitesse globale de la combustion et l'ordre qui en résulte est celui de cette vitesse. Mais l'expérience montre que parallèlement à la variation de la pression d'oxygène, le rapport CO/CO₂

.../...

des vitesses de formation du CO et du CO₂, subit une variation régulière dans le sens d'une diminution de ce rapport quand la pression augmente, comme le précise le tableau suivant :

(Voir le diagramme n° 12)

P _{mm de Hg}	CO/CO ₂
736	0,93
570	0,96
352	1,04
191	1,15
100	1,26
42	1,32

Il est possible de comparer ces résultats à ceux obtenus par L. BONNETAIN (4) sur du graphite N.C., à condition de les rapporter à une même surface. L'ordre qui résulte de cette comparaison a la valeur de 0,65 au lieu de 0,57, ce qui constitue un accord convenable étant donné l'importance de l'extrapolation et la différence des méthodes expérimentales. La comparaison peut aussi s'étendre au rapport CO/CO₂, celui déterminé par BONNETAIN devant correspondre dans notre diagramme à une pression d'oxygène sensiblement nulle. Nous obtenons ainsi 1,5 environ à 571 °C et cette valeur extrapolée à la température de 600 °C utilisée par BONNETAIN, en admettant un coefficient thermique de 10 kcal/mole, fournit 1,9, alors que BONNETAIN indique 2,8. L'accord est ici moins bon, ce qui peut être dû en partie au caractère très approximatif de l'extrapolation.

2 - L'ordre de la combustion catalysée par le plomb.

Comme cela a déjà été indiqué, le plomb donne lieu à deux régimes catalytiques suivant le domaine de température utilisé, la température de transition étant voisine de 460 °C.

Les mesures ont été faites sur deux échantillons. Le premier, GNEC 1, contenait $1,30 \cdot 10^{-6}$ Pb et a été brûlé successivement à 369 °C et 401,5 °C sous des pressions croissantes d'oxygène. Le second, Péchiney 20-30, contenait $0,8 \cdot 10^{-7}$ Pb et a été brûlé à 536 °C. Les résultats se rapportent donc successivement aux deux régimes catalytiques.

.../...

Premier échantillon.

Combustion à 369 °C.

P mm de Hg	$\log P$	$10^{-5} V$ en C/h	$\log V$
122	2,085	3,41	0,533
157	2,195	3,98	0,600
237	2,375	4,76	0,678
367	2,565	6,20	0,792
514	2,711	6,82	0,834
619	2,792	7,18	0,856
724	2,860	7,41	0,870

Combustion à 401°5.

P mm de Hg	$\log P$	$10^{-5} V$ en C/h	$\log V$
116	2,065	13,2	1,121
155	2,190	15,7	1,196
275	2,440	20,6	1,314
384	2,584	24,9	1,396
556	2,745	27,4	1,438
664	2,822	28,8	1,460
755	2,878	29,9	1,470

Ces résultats sont rassemblés dans les diagrammes n°s 13 et 14. On constate que la relation entre $\log V$ et $\log P$ peut difficilement être considérée comme linéaire, dans le domaine utilisé de variation de la pression. Il est approximativement possible d'assimiler la courbe obtenue à deux droites de pentes différentes :

- à 369°, jusqu'à $p = 370$ mm Hg environ, $n = 0,54$;
au delà, $n = 0,24$.
- à 401°5, jusqu'à $p = 380$ mm Hg environ, $n = 0,52$;
au delà, $n = 0,24$.

.../...

Deuxième échantillon.

Combustion à 536°C.

$P_{\text{mm Hg}}$	$\log P$	$V \text{ en } 10^{-3} \text{ C/h}$	$\log V$
124	2,095	3,05	0,484
147	2,168	3,27	0,514
195	2,290	3,76	0,575
270	2,431	4,17	0,620
380	2,580	4,72	0,674
485	2,686	5,08	0,706
711	2,852	5,75	0,760

Ces résultats sont portés sur le diagramme n°15 qui présente la même allure que les précédents. Les ordres approximatifs sont :

jusqu'à $P = 270$ mm environ, $n = 0,41$
 au delà, $n = 0,30$.

D'autre part, il convient de souligner que, dans aucun de ces deux cas, n'est apparue de période de transition nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire comme lors de la combustion propre. Ce fait semble d'autant plus significatif que le rapport CO/CO_2 se maintient constant quand la pression d'oxygène varie (environ 0,1 pour le premier échantillon et 0,095 pour le second). La présence d'une couche d'oxydes superficiels ne se manifeste donc pas au cours de la combustion catalysée.

Une autre différence importante réside dans la forme même de la courbe représentant la relation entre $\log V$ et $\log P$. Alors que la combustion propre se traduit par une droite avec assez de précision, le régime catalytique donne lieu à une incurvation qui mérite d'être interprétée. Quelques considérations développées dans le chapitre suivant montrent que cela peut être fait de façon simple.

*
* *
*

C H A P I T R E V I

--:--:--

A P P R O C H E D U M E C A N I S M E

--:--:--

1 - Généralités

Les combustions effectuées en faisant varier la nature du catalyseur ou sa concentration permettent de dégager un certain nombre de caractères de la réaction catalytique, dont doit s'inspirer toute approche du mécanisme.

Le premier point, déjà discuté, et qui semble très général, est celui de l'établissement, à la surface du combustible, d'un régime d'oxydations et de réductions alternées de l'agent actif. C'est essentiellement en cette "oscillation" entre deux degrés d'oxydation que consisterait l'acte catalytique.

Le second point, mis en évidence dans le cas du plomb et du manganèse, mais dont on a tout lieu de supposer qu'il se produit aussi pour d'autres éléments métalliques, est celui d'un effet coopératif entre les particules élémentaires de catalyseur, aux faibles degrés de recouvrement de la surface, entraînant l'existence d'un maximum dans l'activité spécifique. Le lien apparaît naturel entre ces deux propriétés du régime catalytique.

Mais il est d'autres aspects qu'il convient de souligner et qui, tout en s'accordant avec le schéma précédent, permettent aussi d'écarter la possibilité d'une interprétation de type "électronique" en particulier.

a) L'expérience montre que lors de l'augmentation progressive de la quantité d'impureté introduite, l'effet de saturation ne commence à apparaître que pour un degré de recouvrement important de la surface, de l'ordre de plusieurs dizaines de %.

Ce point constitue un argument important en faveur d'une action très localisée du catalyseur et s'oppose à un échange éventuel d'électrons entre le métal et le réseau de graphite, lequel ne manquerait pas de perturber la répartition électronique du cristal et de provoquer une action à distance. Il en résulterait une saturation beaucoup plus rapide de l'échantillon.

.../...

b) Il apparaît aussi, en faisant varier la concentration du catalyseur, que l'énergie d'activation de la réaction reste, aux erreurs expérimentales près, tout à fait constants.

Les tableaux suivants montrent quelques valeurs mesurées pour des teneurs régulièrement croissantes en Na et Pb par exemple :

Titre en ppm de sodium	Intervalle de mesure	Energie d'activation en kcal/mole
10	554 - 588 °C	40
24,4	562 - 590	36
29,1	550 - 581	40
95	491 - 538	35
179	485 - 517	36
437	460 - 481	37

Titre en ppm de plomb	Intervalle de mesure	Energie d'activation en kcal/mole
6,9	371 - 400 °C	33
16,4	335 - 365	36
34,2	303 - 330	33
46,5	302 - 329	36
59,5	297 - 322	38
72,7	278 - 309	36
85,9	270 - 304	35
100	251 - 269	35

Des résultats analogues ont été obtenus avec les autres impuretés en particulier le Ba et le Mn.

Cette propriété serait très inattendue, non seulement dans le cas d'une action "électronique", mais aussi dans celui d'une intervention d'un oxyde de surface dont on pourrait penser que le catalyseur facilite la formation. Dans cette dernière hypothèse en effet, l'énergie d'activation de la désorption diminuerait fortement avec le recouvrement progressif de la surface de carbone par l'oxygène.

c) Les combustions effectuées sous pressions d'oxygène différentes se différencient de la combustion du graphite propre par la constance du rapport CO/CO_2 et l'absence d'une

.../...

période transitoire dans l'établissement de la vitesse stationnaire.

Cet aspect vient confirmer le précédent vis-à-vis du rôle d'un oxyde superficiel.

2 - Le rapport CO/CO_2

La question se pose alors de la signification de ce rapport.

La plupart des auteurs s'accordent aujourd'hui à penser que l'oxyde de carbone et le gaz carbonique sont tous deux les produits primaires de la combustion, du moins dans le cas du graphite pur. Le rapport de leurs vitesses d'apparition constituerait donc pour cette réaction une donnée cinétique tout aussi fondamentale que l'ordre ou l'énergie d'activation.

L. BONNETAIN (4), en particulier, a développé ce point dans le cadre d'une interprétation de la réaction par la formation d'une couche superficielle d'oxygène adsorbé, comme produit intermédiaire. L'hypothèse de l'existence d'un équilibre au sein de cette couche du type :



par suite de l'oscillation d'un atome d'oxygène entre des atomes de carbone voisins ou par suite d'une migration à plus longue distance, lui permettait d'expliquer les variations de ce rapport en fonction de la pression d'oxygène ou de la température.

L'abandon, dans le cas actuel, d'une telle hypothèse, repose le problème du sens de ce rapport.

C. HEUCHAMPS (11) avait déjà souligné dans sa thèse la régularité de ses variations parallèlement à celles de l'énergie d'activation, et montré la propriété générale des catalyseurs qui en abaissent fortement la valeur. Du grand nombre de combustions qu'il avait effectuées, il avait pu déduire une relation, d'apparence générale, entre ces deux paramètres cinétiques et qui lui paraissait constituer une propriété de base de la combustion du graphite.

S'il est vrai que l'introduction d'un catalyseur provoque toujours l'abaissement du rapport CO/CO_2 , l'ensemble des observations ne permet cependant pas de conclusion aussi

.../...

simple, et la relation de HEUCHAMPS ne peut guère être considérée que comme une approximation, particulièrement apte d'ailleurs à rendre compte des variations concomitantes de CO/CO_2 et E dans le cas de la superposition des combustions propre et catalysée.

En effet, non seulement ces deux données ne varient pas nécessairement dans le même sens d'un catalyseur à un autre, mais surtout il existe un certain nombre d'éléments qui annulent complètement la vitesse d'apparition de l'oxyde de carbone dans un large intervalle de température et même à très faible dose. Ceux que nous avons reconnus sont : l'argent, le cadmium, le palladium, le platine et le cuivre. L'action du palladium est singulièrement efficace puisque ce métal introduit dans un échantillon de graphite à la dose de 5 ppm élimine toute formation de CO même lorsque la température est assez élevée pour que la combustion propre se produise de façon prépondérante. Il n'est pas douteux dans ce cas, que le phénomène mis en jeu consiste en une oxydation secondaire de l'oxyde de carbone au contact du catalyseur.

Dans les autres cas, où le rapport CO/CO_2 a une valeur mesurable, les conclusions sont moins nettes. Un tel phénomène semble beaucoup plus difficile à admettre puisque l'augmentation de la quantité de catalyseur ne modifie pas beaucoup le rapport des deux vitesses et les petites variations qui apparaissent sont imputables à l'abaissement de la température. Les variations de pression n'ont pas plus d'influence.

En conclusion, sans omettre la possibilité d'une oxydation secondaire d'une faible quantité de l'oxyde de carbone formé, les deux oxydes doivent cependant être considérés comme des produits primaires de la réaction.

Il apparaît donc que le rapport CO/CO_2 , tout en constituant un élément de comparaison très commode entre les différents graphites et un indéniable test de pureté, ne présente pas de signification simple. Les expériences rapportées dans cette étude ne permettent pas de l'élucider davantage.

Il convient toutefois de noter que le gaz carbonique est le produit essentiel de la combustion et que sa vitesse d'apparition représente suivant les cas 90 à 100 % de la vitesse totale.

3 - Modèle cinétique.

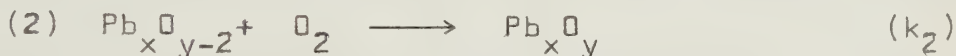
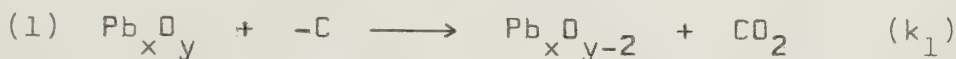
Compte tenu de la remarque précédente, on peut, dans une première approximation, supposer que le graphite brûle de

.../...

façon à donner uniquement du gaz carbonique et essayer de préciser quantitativement, à partir de l'hypothèse d'une oxydation et d'une réduction alternées de l'agent actif, la loi cinétique de la combustion.

Nous prenons comme exemple le cas du plomb car le grand nombre de mesures auxquelles il a donné lieu permet une confrontation expérimentale plus complète.

Faute d'une connaissance exacte de la forme oxydée active, nous lui attribuons la formule Pb_xO_y sans préciser la valeur des coefficients x et y . Nous désignons par $-C$ l'atome de carbone superficiel qui réagit avec cet oxyde et nous représentons les processus de réduction et d'oxydation qui assurent l'acte catalytique, de la façon suivante :



en appelant k_1 et k_2 les constantes de vitesse respectives des processus 1 et 2 et Pb_xO_{y-2} le groupe réduit qui peut éventuellement être du plomb métallique.

Dans ces conditions, la vitesse d'apparition du CO_2 , c'est-à-dire la vitesse de combustion, est celle du premier processus :

$$V_1 = k_1 (Pb_xO_y) = V_C$$

en désignant par (Pb_xO_y) le nombre de groupes oxydés actifs qui existent à la surface x_y de l'échantillon.

Quand l'état stationnaire de la combustion est atteint, la vitesse de formation du CO_2 est constante, la quantité d'oxygène fixée sur la surface l'est aussi et cela se traduit par l'équation :

$$k_1 (Pb_xO_y) = k_2 P (Pb_xO_{y-2})$$

où (Pb_xO_{y-2}) représente le nombre de groupes réduits et P , la pression d'oxygène.

Le nombre d'atomes de plomb engagés dans les deux processus est constant et égal à n tel que :

$$x (Pb_xO_y) + x (Pb_xO_{y-2}) = n$$

.../...

soit en tenant compte de l'équation précédente :

$$\frac{k_2}{k_1} P^{(Pb_x O_{y-2})} + (Pb_x O_{y-2}) = \frac{n}{x}$$

d'où l'on déduit finalement : $V_C = \frac{n}{x} \frac{k_1 k_2 P}{k_1 + k_2 P}$

Cette expression s'écrit plus simplement : $V_C = \frac{a P}{1 + b P}$

en posant $a = \frac{n}{x} k_2$ et $b = \frac{k_2}{k_1}$

Ce résultat simple permet aussitôt de rendre compte de la forme non linéaire de la relation entre $\log V$ et $\log P$, et interprète ce fait comme une conséquence de ce que les vitesses globales des deux processus ne peuvent se négliger l'une devant l'autre.

A l'aide de deux points expérimentaux du diagramme " $\log V$ vs $\log P$ ", on peut calculer les constantes a et b , obtenir la relation numérique entre $\log V$ et $\log P$, et comparer la courbe qui en résulte à la courbe expérimentale.

D'autre part, possédant les diagrammes " $\log V$ vs $\log P$ " à deux températures différentes, on peut calculer a et b à ces deux températures et en déduire les énergies d'activation des processus (1) et (2).

Calcul des paramètres a et b .

— Pour la température de 369 °C, le calcul a été effectué à partir des points :

$$\log P_1 = 2,100 \qquad \log P_2 = 2,900$$

$$\log V_1 = 0,541 \qquad \log V_2 = 0,880$$

et conduit à :

$$a = 4,26 \cdot 10^{-7} \text{ C/H.mm Hg} \qquad b = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$$

soit :

$$V_C = \frac{4,26 \cdot 10^{-7} P}{1 + 4,34 \cdot 10^{-3} P}$$

V étant exprimé en atome gramme de carbone par heure et P , en mm de mercure.

.../...

— Pour la température de 401°5, à l'aide des points :

$$\log P_1 = 2,100$$

$$\log P_2 = 2,900$$

$$\log V_1 = 1,146$$

$$\log V_2 = 1,476$$

le calcul a donné :

$$a = 1,74 \cdot 10^{-6} \text{ C/h.mm Hg}$$

$$b = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$$

soit :

$$V_C = \frac{1,74 \cdot 10^{-6} P}{1 + 4,56 \cdot 10^{-3} P}$$

— Chacune de ces deux expressions de la vitesse fournit une courbe représentant les variations de $\log V$ en fonction de $\log P$ et qui reproduit correctement les valeurs expérimentales comme le montrent les diagrammes n°s 13 et 14.

a et b étant connus à deux températures différentes, le calcul de leur coefficient thermique est possible et donne :

$$E_a = 37, (2) \text{ kcal/mole}$$

$$E_b = 1, (4) \text{ kcal/mole}$$

On en déduit que les énergies d'activation des deux processus envisagés :

$$E_1 = E_a$$

et

$$E_2 = E_b + E_1$$

sont très voisines, leurs valeurs étant approximativement :

$$E_1 = 37 \text{ kcal/mole} \quad \text{et} \quad E_2 = 35, (5) \text{ kcal/mole}$$

tout à fait en accord avec l'énergie d'activation déterminée au cours de nombreuses combustions à l'air :

$$E = 35 \pm 3 \text{ kcal/mole}$$

Le calcul précédent présente de plus l'avantage de faire connaître le rapport entre les nombres de groupes oxydés et de groupes réduits, puisque :

$$\frac{(Pb_{x-y}O_y)}{(Pb_{x-y-2}O_{y-2})} = \frac{k_2}{k_1} P = b P$$

La forme simple qu'il présente provient sans doute du caractère approximatif du schéma proposé et un modèle plus

.../...

rigoureux entraînerait une relation plus complexe. Mais, le point important, qui se conserverait, est que ce rapport dépend simultanément de la température et de la pression, et cela permet de préciser le sens complexe de l'énergie d'activation et de l'ordre de la réaction.

En effet, une modification de la température se traduit non seulement par une modification des constantes de vitesse k_1 et k_2 , mais aussi par une variation de la concentration en produit actif. La grandeur que l'on mesure rend compte globalement de ces variations et mériterait plutôt d'être appelée "coefficient thermique" de la réaction qu'énergie d'activation. Une remarque analogue s'applique en ce qui concerne les variations de pression et l'ordre.

Une combustion à l'air s'effectue sous une pression d'oxygène de l'ordre de 150 mm de mercure et à la température de 369 °C utilisée pour le graphite précédent; le rapport de la forme active à la forme oxydée prend approximativement la valeur de 0,6. Si l'on suppose que tous les atomes de plomb introduits participent à la catalyse, la connaissance de la vitesse stationnaire de la combustion permet de calculer une limite supérieure de la durée de vie de la forme oxydée. Dans le cas envisagé par exemple, cette vitesse est de $4 \cdot 10^{-5}$ CO₂/h environ, ce qui signifie que le même nombre de moles d'oxygène entre pendant ce temps en réaction avec les atomes de plomb; la quantité de plomb étant $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pb, chaque atome de plomb réagit pendant ce temps un nombre de fois en moyenne égal à $4 \cdot 10^{-5} / 1,3 \cdot 10^{-6}$, soit environ 30 fois.

Ce nombre peut sembler assez faible, mais évidemment il dépend de la température et croît exponentiellement avec elle. De plus, si l'application du calcul de KOBOZEV a quelque consistance, seule une fraction du plomb introduit participe activement à la catalyse. Cette fraction s'exprime, dans la théorie des ensembles par la relation :

$$f = \frac{(p r)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-p r}$$

avec des notations connues.

Dans le cas considéré, le calcul donne pour f sensiblement 2 %, ce qui revient à multiplier par 50 le temps précédemment calculé. Chaque atome de plomb réactif entrerait donc en réaction 1 fois par seconde environ.

.../...

Ce calcul, purement indicatif, présente du moins l'avantage de fixer un ordre de grandeur et de montrer, qu'à basse température, la combustion catalysée peut se produire à une vitesse appréciable sans que l'agent actif ne réagisse de façon particulièrement rapide.



C O N C L U S I O N

-:-:-:-

Les résultats de ce travail se distinguent de ceux des études antérieures dans la mesure où ils se rapportent à l'action des impuretés catalytiques sur des graphites de haute pureté. Les quantités de catalyseurs mises en jeu sont ainsi très faibles, au maximum de l'ordre de grandeur de la teneur en cendres de graphites ou de carbones divers utilisés jusqu'alors, et leur nature peut être librement choisie. Leur mode d'introduction est de nature à permettre la répartition la plus uniforme possible sur toute la surface de l'échantillon, et les combustions ont été effectuées de façon à dégager les traits propres de la catalyse, d'une part en écartant la réaction non catalysée, d'autre part en utilisant un air comburant soigneusement purifié de toute trace de vapeur d'eau dont l'action promotrice est considérable et tout à fait générale.

Il était a priori important de veiller à ce que la réaction étudiée soit la combustion catalytique pure, de façon que les résultats permettent plus aisément de se prononcer en faveur d'un mécanisme "chimique", c'est-à-dire dans lequel le métal joue simplement le rôle de transporteur d'oxygène, ou de type "électronique", le métal intervenant alors pour perturber la répartition électronique du cristallite où il se trouve et accroître ainsi sa réactivité.

La vitesse de combustion d'un échantillon déterminé constitue alors une mesure de l'activité catalytique au lieu d'en être un simple repère. Grâce à cette mesure, apparaissent les grandes différences de l'action catalytique de nombreux éléments et la possibilité de reconnaître en eux un certain nombre de métaux inactifs. Face à cette catégorie de corps auquel le carbone est insensible, la propriété commune des métaux catalyseurs est d'osciller, dans les conditions de la combustion, entre deux degrés d'oxydation dont l'un peut éventuellement correspondre au métal réduit lui-même. Au contraire les métaux sans action ont pour propriété commune essentielle d'exister, dans les mêmes conditions, sous la forme d'un oxyde défini, thermiquement stable et irréductible par le carbone.

Ce point important, qui rend compte simplement de l'action "neutralisante" observée pour certains anions, ainsi que des particularités que présente le mode d'action du plomb, nous a permis de conclure que la catalyse de l'oxydation du carbone réside essentiellement en une suite d'oxydations et de réductions alternées de l'agent actif. D'autres critères, telle surtout la constance de l'énergie d'activation quand la quantité de catalyseur croît, s'accordent avec cette conception en

.../...

conduisant à admettre le caractère localisé de l'action des impuretés, et contribuent à rendre peu vraisemblable un mode d'action de type "électronique" comme certains auteurs ont pu en imaginer.

L'étude systématique de la variation de l'activité d'un catalyseur en fonction de sa teneur fait d'autre part apparaître un aspect singulier de l'action de deux métaux parmi ceux que nous avons expérimentés. L'effet coopératif qu'ils présentent, et qui probablement existe aussi dans d'autres cas, se traduit par l'existence d'un maximum dans l'activité spécifique du plomb et du manganèse. Après examen des conditions expérimentales utilisées, il apparaît que cet effet est bien une propriété de l'acte catalytique et la théorie de KOBOZEV des "ensembles actifs" en donne une interprétation particulièrement simple et suggestive. KOBOZEV imagine que l'acte catalytique ne peut être accompli en un point de la surface que si les atomes de catalyseur se trouvent en nombre suffisant. En admettant d'une part, que la surface est constituée par un assemblage de cellules délimitées géométriquement et énergétiquement et à l'intérieur desquelles les atomes peuvent migrer sans pouvoir les quitter, et d'autre part que la répartition des particules entre ces petits domaines se fait suivant la loi de POISSON, il parvient à retrouver l'effet coopératif qui se traduit par l'existence d'un maximum dans l'activité spécifique quand la teneur en catalyseur augmente.

L'application numérique de cette théorie, si approximative soit-elle, conduit pour les aires de migration des particules de catalyseurs, à une valeur dont l'ordre de grandeur est très voisin de celui des cristallites déterminé lors d'études aux rayons X.

Ce rapprochement permet alors de prévoir, en ce qui concerne un échantillon de carbone mal graphité, une activité nettement plus faible et un maximum de l'activité spécifique pour un degré de recouvrement plus important de la surface. Ce point se vérifie remarquablement en utilisant un noir de carbone, le sphéron 6.

Dès lors, une nouvelle série d'expériences apparaît nécessaire pour préciser davantage les aspects physiques déduits de cette théorie et démontrer définitivement la valeur de son application au cas du graphite.

D'un point de vue cinétique plus traditionnel, des mesures d'ordre ont été effectuées sur du graphite propre et sur un échantillon souillé de plomb. Alors que le graphite

.../...

propre permet de définir un ordre apparent de 0,57, la combustion catalysée au plomb se traduit par une courbe dans le diagramme classique " $\log V$ vs $\log P$ " et laisse ainsi penser que les deux processus d'oxydation et de réduction du métal sont de vitesse comparable. La combustion catalytique présente de plus la propriété de permettre l'établissement instantané de la vitesse stationnaire lors d'une variation de la pression d'oxygène, alors que la combustion propre ne voit son établissement qu'après une période transitoire au cours de laquelle il est vraisemblable que la couche superficielle d'oxyde se mette "en équilibre" avec la nouvelle pression. L'hypothèse selon laquelle la couche d'oxyde superficiel serait un produit intermédiaire de la combustion du graphite serait donc justifiée dans le cas du combustible pur mais perdrait de son intérêt dans celui de l'oxydation catalytique.



B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-

- (1) E. BERGER et L. DELMAS
Bull. Soc. Chim. 29 68 (1921)
- (2) P.W. BICKEL et L.V. HOLROYD
J. Chem. Phys. 22 1793 (1954)
- (3) G. BLYHOLDER et H. EYRING
J. Phys. Chem. 61 682 (1957)
- (4) L. BONNETAIN
Thèse Nancy (1958)
- (5) H.M. CASSEL
J. Am. Chem. Soc. 58 1309 (1936)
- (6) J.E. DAY
Ind. Eng. Chem. 28 234 (1936)

J.E. DAY et R.F. ROBEY
Ind. Eng. Chem. 28 564 (1936)
- (7) G. DRUMMOND et R.F. BARROW
Trans. Faraday Soc. 47 1275 (1951)
" " " 49 599 (1953)
- (8) DUMAS
Ann. Chim. Phys. 55 137 (1859)
- (9) E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW
Ind. Eng. Chem. 44 1034 (1952)
- (10) H. HARKER
Proceedings of the fourth conference on carbon
(1960)
- (11) C. HEUCHAMPS
Thèse Nancy (1960)
- (12) G. HOYNANT
Thèse Nancy (1959)
- (13) HULDT et LAGERQVIST
Ark. Fys. 2 333 (1951)
- (14) M.G. INGHAM et coll.
J. Chem. Phys. 32 1366 (1960)

.../...

- (15) N.I. KOBOZEV
Acta physicochimica U.R.S.S. 21 294 (1946)
- et M. NIKOLAEV
J. Chim. Phys. 51 777 (1954)
- (16) C. KRÖGER
Z. angew. Chem. 52 129 (1939)
- FOX et WHITE
Ind. Eng. Chem. 28 1301-9 (1936)
- (17) I.D. LAMBERT
Trans. Faraday Soc. 34 1080 (1938)
- (18) H. HERING, S. KERAUDY, F.M. LANG et S. MAY
Proceedings of the fourth conference on carbon (1960)
- (19) F. J. LONG et K.W. SYKES
J. Chim. Phys. 47 361 (1950)
- (20) J. MAIRE et J. MERING
Proceedings of the fourth conference on carbon (1960)
- A.E. AUSTIN
Proceedings of the third conference on carbon (1959)
- (21) J. MOOI et P.W. SELWOOD
J. Am. Chem. Soc. 74 1750 (1952)
- (22) MOORE, ALLISON et STRUTHERS
J. Chem. Phys. 18 1572 (1950)
- (23) G.J. NEBEL et P.L. CRAMER
Ind. Eng. Chem. 47 2393 (1955)
- (24) R.F. PORTER, W.A. CHUPKA et M.G. INGRAM
J. Chem. Phys. 23 1347 (1955)
- R.F. PORTER et R.C. SCHOOMAKER
J. Chem. Phys. 28 168, 454 (1958)
J. Phys. Chem. 62 234, 480 (1958)
- (25) N.A. RESHETOVSKAYA et N.I. KOBOZEV
Zhur. Fiz. Khim. 23 388-405 (1949)
- (26) J. SERPINET
Thèse Nancy (1956)
- (27) W.H. SCHECHTER, H.H. SISLER, J. KLEINBERG
J. Am. Chem. Soc. 70 267 (1948)

FIGURES

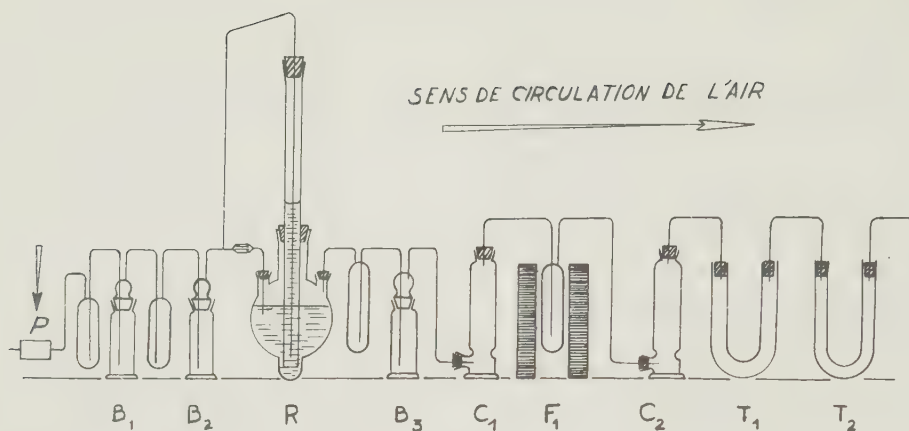
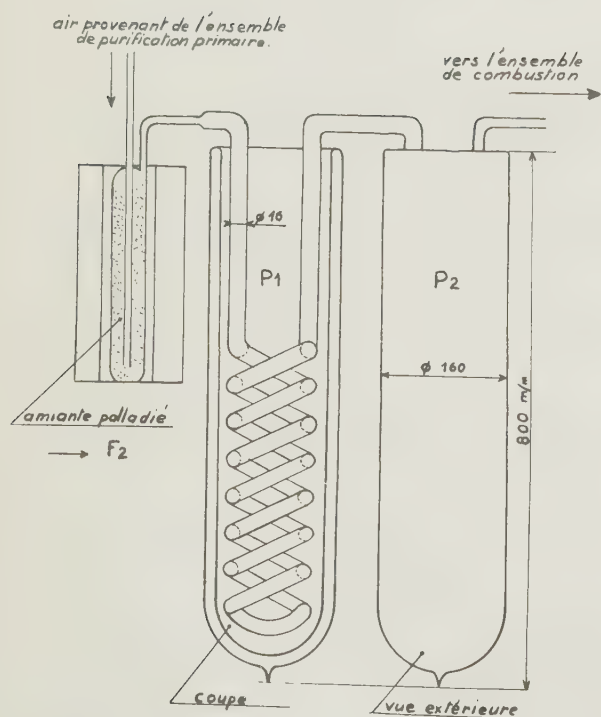


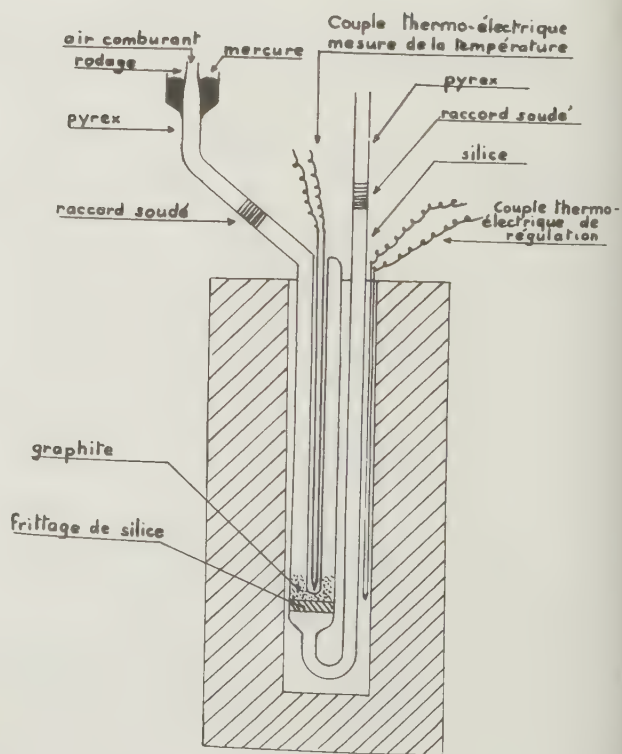
Fig. 1.

A - ENSEMBLE DE PURIFICATION PRIMAIRE DE L'AIR COMBURANT.



- ENSEMBLE DE PURIFICATION ULTIME -

Fig. 1 bis



- Fig 2 -

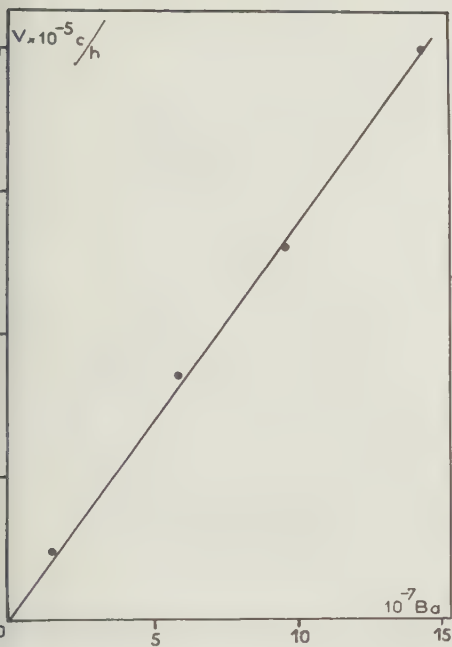


Fig 3 — Activité du baryum ($511^\circ C$) —

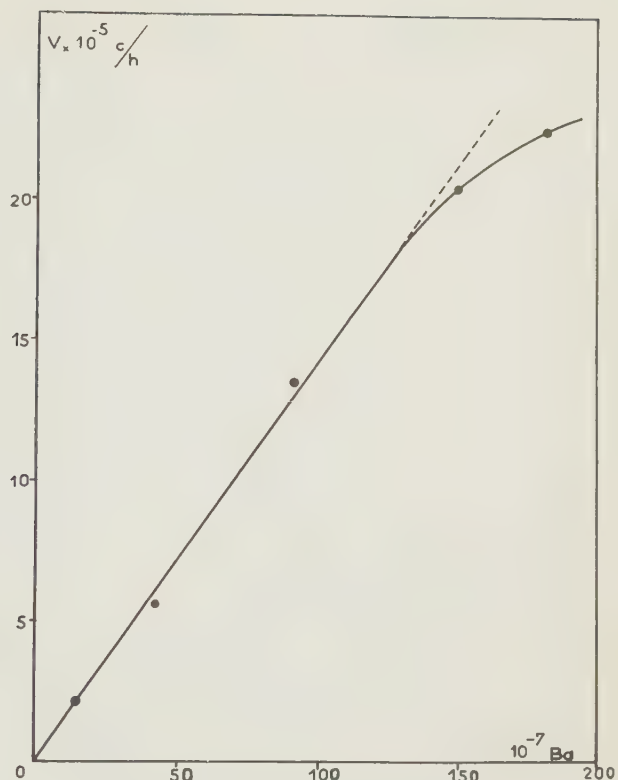


Fig 3 bis — Activité du baryum ($511^\circ C$) —

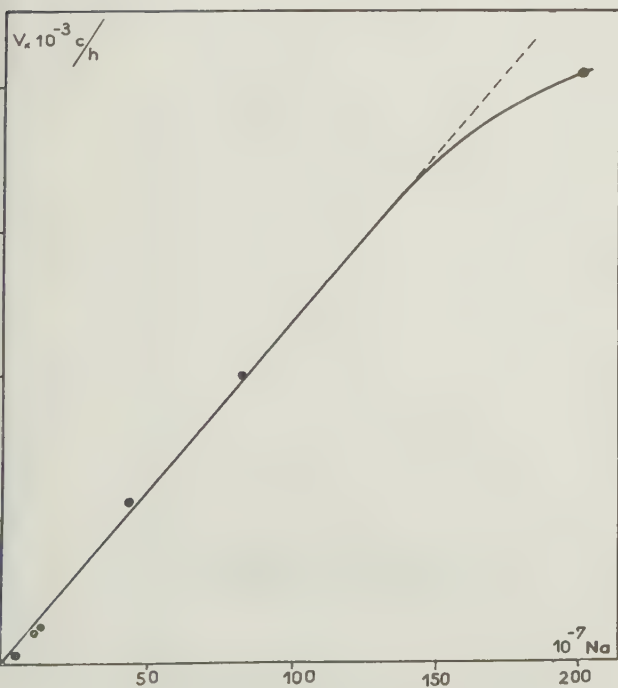


Fig 4 — Activité du Sodium ($554^\circ C$) —

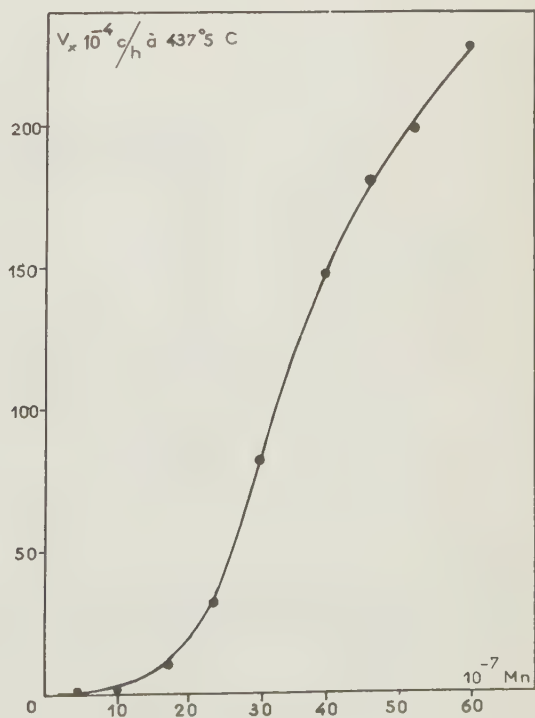
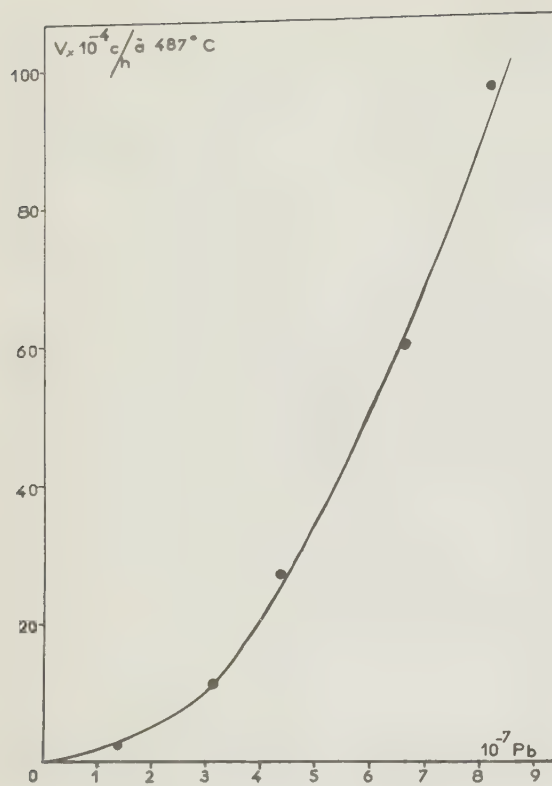
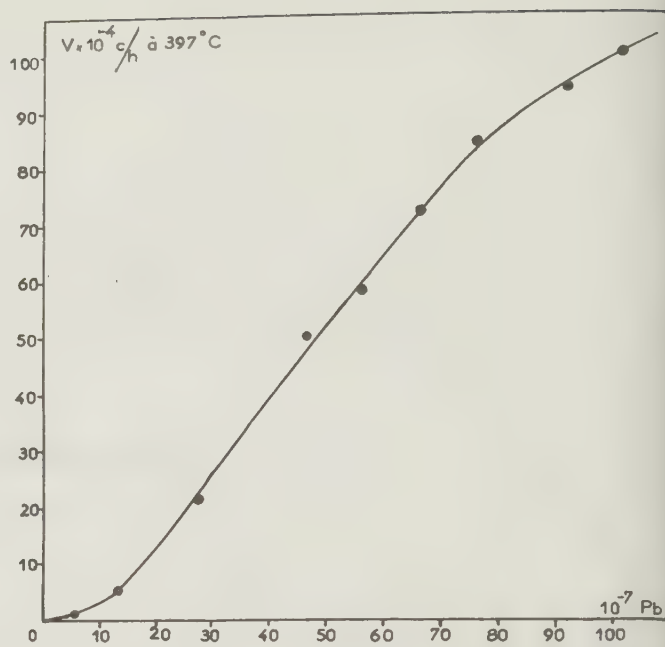


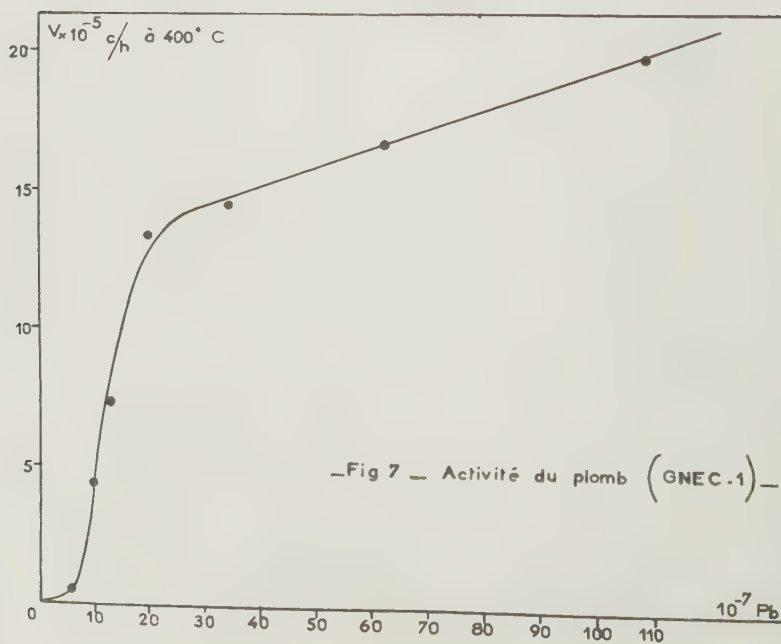
Fig 5 — Activité du manganèse —



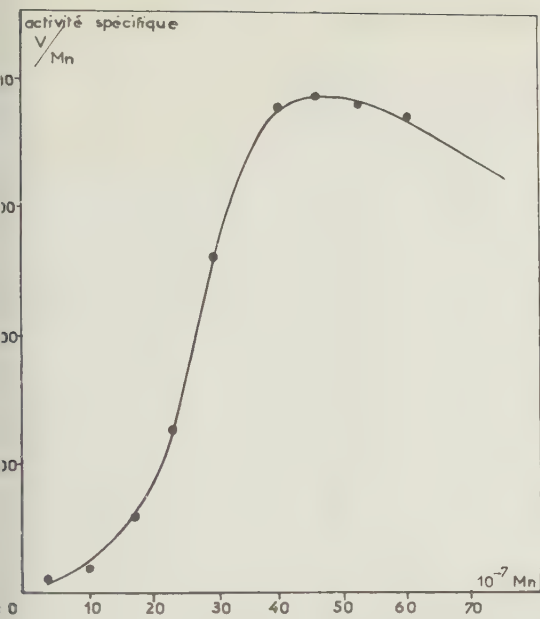
- Fig 6 - Activité du plomb (Pechiney) -



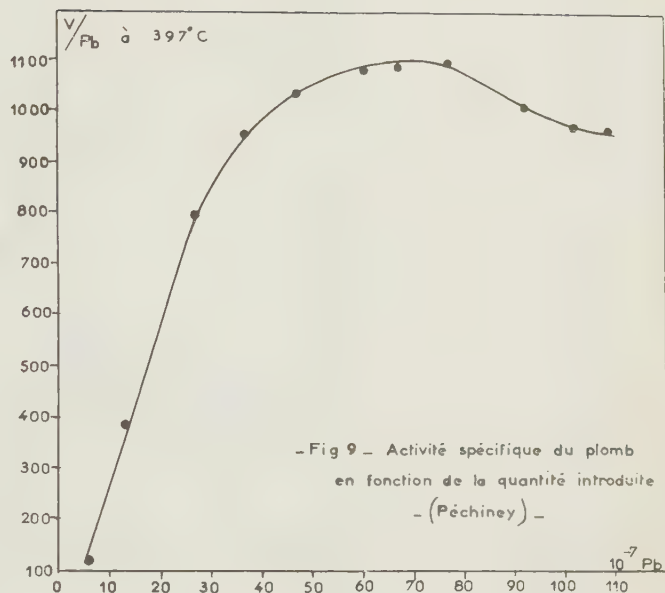
- Fig 6 bis - Activité du plomb (Péchiney) -



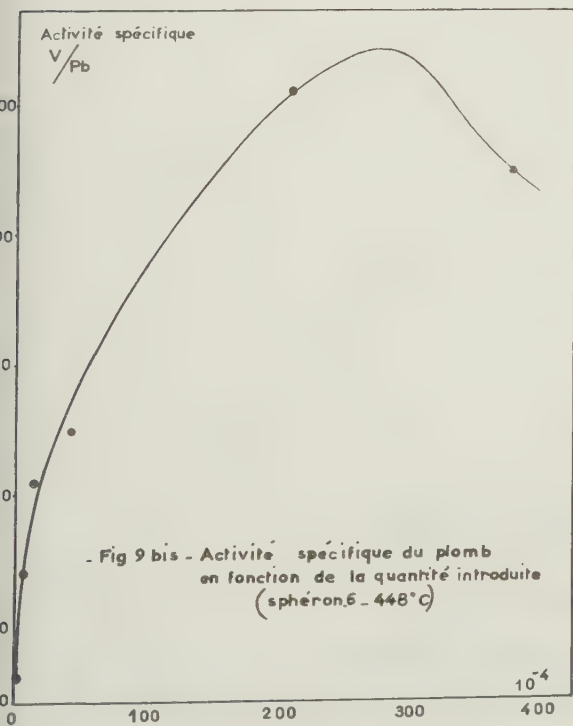
- Fig 7 - Activité du plomb (GNEC.1) -



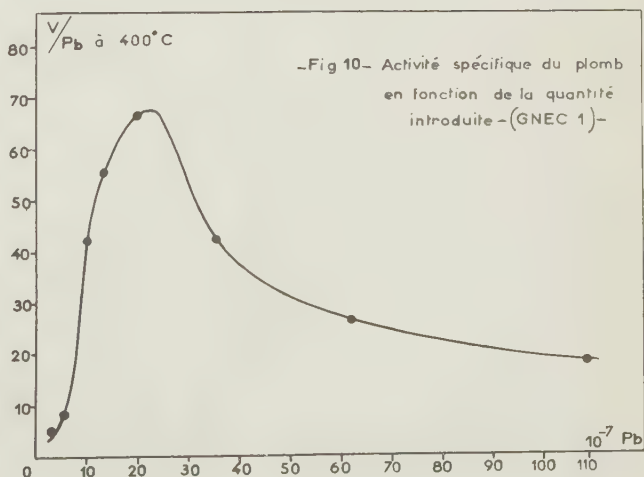
- Fig 8 - Activité spécifique du manganèse
en fonction de la quantité introduite
(437°5 C)



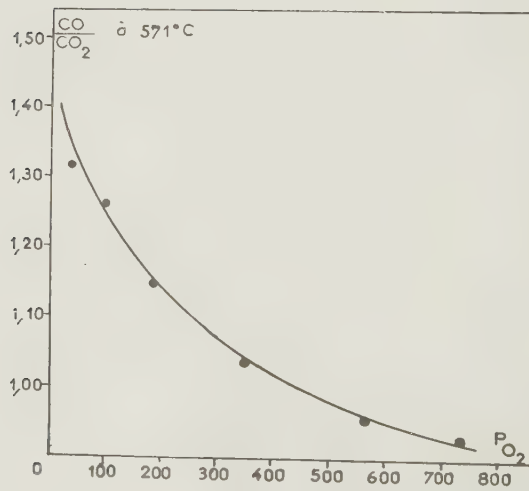
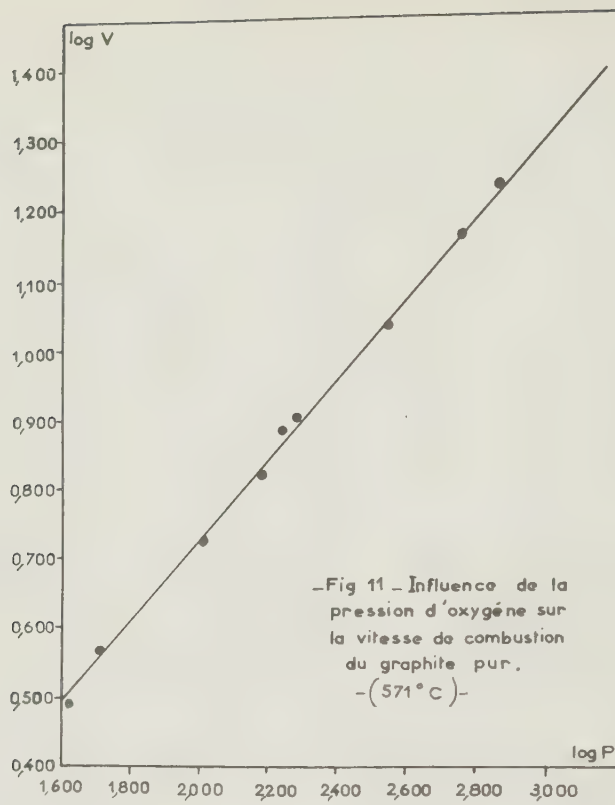
- Fig 9 - Activité spécifique du plomb
en fonction de la quantité introduite
- (Péchiney) -



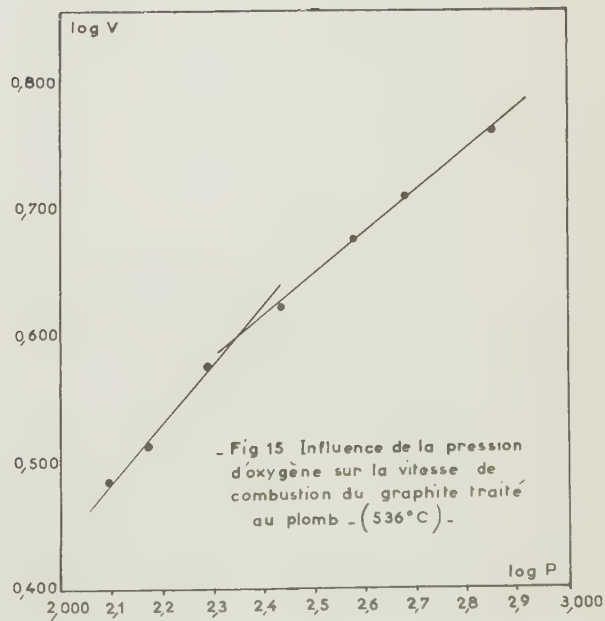
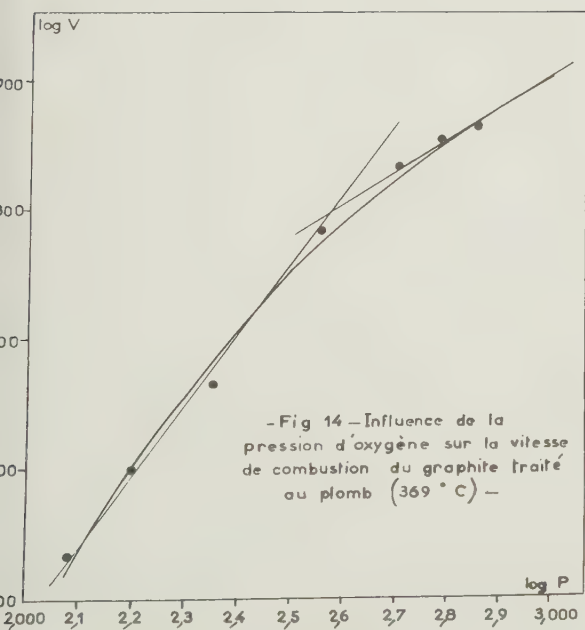
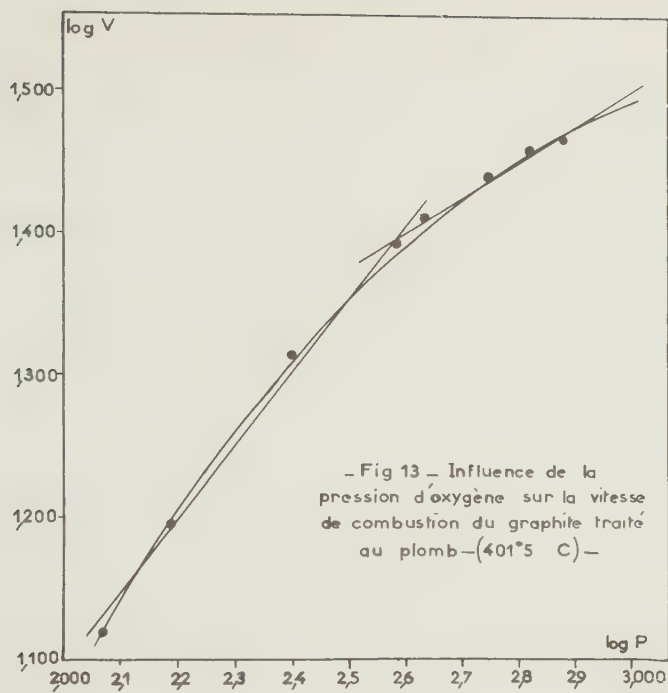
- Fig 9 bis - Activité spécifique du plomb
en fonction de la quantité introduite
(sphéron 6 - 448°C)



- Fig 10 - Activité spécifique du plomb
en fonction de la quantité
introduite - (GNEC 1) -



- Fig 12 - Variations du rapport $\frac{CO}{CO_2}$
en fonction de la pression d'oxygène
- (graphite pur) -



Deuxième Thèse

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA LIAISON HYDROGENE
DANS LES CORPS SOLIDES

-:-:-:-

Vu et approuvé

Nancy, le 7 Mars 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Signé : M. ROUBAULT

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 8 Mars 1962

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil de l'Université

Signé : P. IMBS

